

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Función de excitación de la reacción $K+C_2H_5Br \rightarrow KBr+C_2H_5$
: estudio dinámico por haces moleculares y comparación con
reacciones análogas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga

DIRECTOR:

Ángel. González Ureña

Madrid, 2015

TF
1984
088

Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga



* 5 3 0 9 8 6 5 8 3 9 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044040-6

FUNCION DE EXCITACION DE LA REACCION $K+C_2H_5Br \rightarrow KBr+C_2H_5$.
ESTUDIO DINAMICO POR HACES MOLECULARES Y COMPARACION
CON REACCIONES ANALOGAS

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

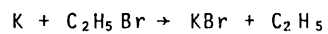
Colección Tesis Doctorales. Nº

88/84

© Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-17637-1984

VICTOR JOSE HERRERO RUIZ DE LOIZAGA

FUNCION DE EXCITACION DE LA REACCION



ESTUDIO DINAMICO POR HACES MOLECULARES
Y COMPARACION CON REACCIONES ANALOGAS

DIRECTOR: ANGEL GONZALEZ UREÑA

Profesor Agregado del Departamento de Química Física

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

1982

El presente trabajo es fruto de la colaboración de muchas personas. Deseo manifestar especialmente mi agradecimiento a las siguientes:

Al profesor Angel González Ureña, que despertó en mí el interés por la Dinámica Molecular y en quien siempre he encontrado toda la ayuda que he necesitado durante la realización de esta Tesis.

A Vicente Sáez, compañero inmejorable dentro y fuera del laboratorio, cuya colaboración a este trabajo ha sido decisiva.

A Francisco Javier Aoiz, quien guió mis primeros pasos en el laboratorio y con el que he compartido también muchas horas de trabajo.

A Francisco L. Tabarés, con quién he sostenido conversaciones muy interesantes, no solo sobre temas científicos.

A Margarita Fernández, que colaboró conmigo en algunos experimentos y realizó la nada fácil tarea de mecanografiar el trabajo original.

A Juan Enrique Verdasco, Luis Soriano y Antonio Segura, que me prestaron su ayuda en el laboratorio.

A Juan Antonio Dueñas, que hizo las fotografías.

A los miembros de los talleres Mecánico, de Vidrio y Electrónico y al Servicio de Delineación de la Universidad Complutense, sin cuyo concurso habría sido imposible llevar a cabo este trabajo.

A D. Angel González González, que dibujó gran parte de las figuras.

A D. Paulino García y a D. Luis Carrascosa, quienes en todo momento nos han prestado su ayuda y por los que todos los miembros del laboratorio hemos sentido siempre un especial aprecio. El reciente fallecimiento de D. Paulino García ha causado en nosotros una honda impresión.

A Dña. Felisa Gallardo, que ha intentado en numerosas ocasiones poner orden en nuestro laboratorio, trabajo nada grato.

A todos aquellos amigos que han hecho más llevadero el tiempo de realización de este trabajo.

A mis padres y hermanos, con quienes he vivido y que siempre me han apoyado, y especialmente a mi padre, que siguió mi trabajo con interés y me ayudó incluso en la realización de diversas "chapuzas" para el laboratorio.

Deseo también agradecer a la Fundación Juan March la concesión de una Beca de Investigación que disfruté desde Octubre de 1979 hasta Mayo de 1981 y al I.N.A.P.E. la concesión de una Beca que he disfrutado durante el curso 1981-1982.

I N D I C E

CAPITULO 1. INTRODUCCION	1
CAPITULO 2. SISTEMA EXPERIMENTAL	
2.1.- MAQUINA DE HACES MOLECULARES	15
2.2.- SISTEMA DE VACIO	23
2.3.- PRODUCCION DE LOS HACES	
2.3.a.- Producción de haces térmicos	26
2.3.b.- Producción de haces supersónicos	30
2.4.- DETECCION DE LOS HACES	
2.4.a.- Detección de haces térmicos.	36
2.4.b.- Detección de haces supersónicos.	39
2.5.- MEDIDAS DE DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD DE HACES SUPER- SONICOS.	48
2.6.- MEDIDAS DE DISPERSION REACTIVA	50
2.7.- TIPOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS	53
CAPITULO 3. CARACTERIZACION DE LOS HACES ATOMICO-MOLECULARES. RESUL- TADOS DE LAS MEDIDAS. ANALISIS DE LOS MISMOS	
3.1.- CARACTERISTICAS DE LOS HACES EMPLEADOS	
3.1.a.- Haces térmicos	56
3.1.b.- Haces supersónicos	57
3.2.- MEDIDAS DE DIVERGENCIA DE LOS HACES.	61
3.3.- MEDIDAS DE DENSIDAD DE LOS HACES	
3.3.a.- Intensidad de los haces térmicos	66
3.3.b.- Densidades de haces supersónicos	71

3.4.- DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD DE LOS HACES SUPER- SONICOS.	76
3.5.- DISTRIBUCIONES DE ENERGIA DE COLISION.	87
CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE LA DISPERSION REACTIVA DEL SIS <u>TEMA</u>	
TEMA $C_2H_5Br + K \rightarrow KBr + C_2H_5$	
4.1.- CINEMATICA DE LA REACCION.	95
4.2.- DISTRIBUCIONES ANGULARES DEL BrK DISPERSADO EN EL SISTEMA DEL LABORATORIO	
4.2.a.- Medidas de dispersión.	105
4.2.b.- Distribuciones angulares del producto dis- persado.	119
4.3.- DISTRIBUCIONES ANGULARES EN EL SISTEMA DEL CENTRO DE MASAS DE BrK E IK DISPERSADOS REACTIVAMENTE EN EL CHOQUE C_2H_5X ($X=Br, I$) + K.	132
4.4.- SECCION EFICAZ DE REACCION. FUNCION DE EXCITACION. .	142
CAPITULO 5. DISCUSION DE RESULTADOS	
5.1.- SECCION DIFERENCIAL REACTIVA	
5.1.1.- Mecanismo dinámico de la reacción $C_2H_5Br +$ $K \rightarrow BrK + C_2H_5$	151
5.1.2.- Distribución energética de los productos . .	153
5.1.3.- Comparación de los resultados con modelos teóricos y con el resto de las reacciones de la familia $K + RX$ ($R=CH_3, C_2H_5$; $X=I, Br$) $\rightarrow KX + R$	154
5.2.- SECCION EFICAZ REACTIVA	
5.2.1.- Energía umbral. Modelo de cruce iónico- covalente.	164

5.2.2.- Comparación con sistemas análogos.	170
CAPITULO 6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	
6.1.- RESUMEN Y CONCLUSIONES	177
6.2.- SUGERENCIAS.	181
APENDICE I. PROGRAMA PARA EL TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE "TIEMPO DE VUELO".	183
APENDICE II. COMUNICACIONES A CONGRESOS Y PUBLICACIONES RELACIONA- DAS DIRECTAMENTE CON EL PRESENTE TRABAJO	191
BIBLIOGRAFIA.	234

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Máquina de haces moleculares y equipo periférico.	16
Figura 2 - Esquema del interior de la máquina de haces moleculares .	21
Figura 3 - Esquema del conjunto horno de álcali-carcasa.	27
Figura 4 - Sistema de mezcla e inyección de gases al horno de expansión hidrodinámica	34
Figura 5 - Disposición electrónica para la medida de distribuciones angulares (divergencia) de los haces de álcali.	40
Figura 6 - Disposición electrónica para la medida de densidades de haces supersónicos.	42
Figura 7 - Disposición electrónica para la medida de distribuciones de velocidad de haces supersónicos.	49
Figura 8 - Disposición electrónica para la medida de distribuciones angulares de productos dispersados.	51
Figura 9 - Coordenadas angulares del detector.	52
Figura 10- Divergencias de los haces	64
Figura 11- Intensidad del haz de potasio en función de la corriente del filamento. Temperatura del filamento en función de la corriente.	67
Figura 12- Intensidad del haz de potasio en función de la temperatu- ra del horno.	69
Figura 13- Densidades de haces supersónicos en función de la propor- ción de gas transportador	74

Figura 14-	Corrección del desfase y la distorsión introducidos por el sistema experimental en las medidas de tiempo de vuelo	78
Figura 15-	Velocidad más probable (v_{mp}) de las moléculas de C_2H_5Br en haces supersónicos frente a la fracción molar C_2H_5Br /gas transportador	84
Figura 16-	Distribución de energías de colisión	91
Figura 17-	Diagrama de Newton modelo para el choque reactivo $K + C_2H_5Br$ en el plano de cruce de los haces	98
Figuras 18 a 21-	Diagramas de Newton nominales para los haces empleados en los experimentos de esta memoria.	100
Figuras 22 a 30-	Flujo total de producto dispersado	109
Figuras 31 a 39-	Distribuciones angulares de BrK normalizadas a uno en el máximo	120
Figura 40-	Velocidades y ángulos en el sistema del laboratorio (LAB) y en el centro de masas (CM)	130
Figuras 41 y 42-	Distribuciones de velocidad y angulares (CM) de los productos dispersados	136
Figuras 43 y 44-	Comparación entre las distribuciones angulares experimentales y las obtenidas con el programa de inversión LAB \leftrightarrow CM	139
Figura 45-	Evolución de las funciones A^* y S_{max} con la velocidad relativa de colisión	146
Figura 46-	Función de excitación para la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$ en la zona de energías de colisión de 0'1 a 1 eV	148

- Figura 47- Dependencia de la energía translacional media de los productos con la energía translacional media de los reactivos para las reacciones $K + C_2H_5I \rightarrow IK + C_2H_5$ y $K + C_2H_5Br \rightarrow BrK + C_2H_5$ 159
- Figura 48- Curvas de energía potencial para CH_3Br y C_2H_5Br y para sus iones negativos en función de la distancia C-Br 168
- Figura 49- Efecto del cambio de halógeno en la función de excitación 173

INDICE DE FOTOGRAFIAS

Fotografía	1	- Vista general de la máquina de haces moleculares .	19
Fotografía	2	- Horno de álcali.	28
Fotografía	3	- Fuente de producción de haces supersónicos	31
Fotografía	4	- Detector de producto dispersado.	37
Fotografía	5	- Equipo electrónico	43
Fotografía	6	- Disco giratorio modulador de los haces supersónicos	45
Fotografías 7 y 8-		Distribuciones de tiempos de llegada de haces supersónicos de BrC_2H_5 tomadas directamente de la pantalla del osciloscopio.	81

INDICE DE TABLAS

Tabla I - Evolución de las presiones del interior de la máquina de haces moleculares durante un experimento. . .	25
Tabla II - Condiciones de operación del horno de álcali	62
Tabla III - Condiciones típicas de operación para el ionizador y el espectrómetro de masas cuadrupolar en la medida de intensidades y de distribuciones de velocidad de haces de bromuro de etilo	73
Tabla IV - Velocidades y energías medias de los haces empleados en los experimentos de dispersión reactiva	93
Tabla V - Disposición de la instrumentación electrónica para la medida de la señal de dispersión.	106
Tabla VI - Parámetros de las funciones de distribución angular y de velocidades del producto KX (X=I, Br) dispersado en las reacciones $RX + K \rightarrow KX + R$ ($R=CH_3, C_2H_5$). . .	135
Tabla VII - Energías traslacionales de colisión de los haces empleados en los experimentos de dispersión y magnitudes para el cálculo de $\sigma_R(E_T)$	145
Tabla VIII - Resumen de los resultados relativos a la energía traslacional media y al momento lineal más probable de los productos de las reacciones $K + RX$ ($R=CH_3, C_2H_5$; $X=I, Br$) $\rightarrow KX + R$	158

Tabla IX - Valores experimentales y calculados de la energía umbral E_0 de varias reacciones y parámetros utilizados para su cálculo.	167
Tabla X - Comparación de $\sigma_R(E_T)$ para procesos reactivos y de captura electrónica disociativa de varios sistemas.	172

CAPITULO 1

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Desde que en el siglo XIX se aceptó la teoría cinética de gases, se sabe que la mayoría de los procesos macroscópicos observables en los flúidos están gobernados por colisiones intermoleculares. La plena comprensión de estos procesos implicaría pues una descripción cuantitativa de ellos basada en la teoría de colisiones. La estrecha relación entre los fenómenos macroscópicos y sus fundamentos moleculares ha sido resaltada a lo largo de este siglo en excelentes tratados sobre el tema¹⁻³.

El estudio de las colisiones intermoleculares es un campo en el que la interconexión entre teoría y experimento es especialmente fuerte. La teoría formal de colisiones ha sido ampliamente tratada⁴⁻⁶ y, aunque el planteamiento conceptual de los problemas de colisiones no parece presentar dificultades, existen ciertos obstáculos a la hora de llevar a cabo los cálculos, causados principalmente por el hecho de que la precisión requerida en las funciones de energía potencial solo puede obtenerse por métodos "ab initio" para sistemas con pocos electrones.

La comparación directa de los cálculos de la teoría de colisiones con resultados experimentales es hoy en día factible gracias, especialmente, al desarrollo de la electrónica y de la tecnología del vacío, técnicas que han permitido la medida de secciones de colisión.

Este conjunto de estudios teóricos y experimentales sobre las colisiones intermoleculares constituye el campo denominado "Dinámica Molecular", campo en el que se han realizado progresos espectaculares a lo largo de las últimas décadas, que han dado lugar a un buen número de textos y monografías sobre el tema⁷⁻³⁴.

Dentro de la dinámica molecular tienen especial interés para el presente trabajo los estudios referidos a colisiones reactivas que constituyen la llamada "Dinámica Molecular de Reacciones"¹².

Los tratamientos teóricos utilizados en el estudio de las colisiones reactivas son análogos a los empleados para el estudio de choques no reactivos. Las técnicas experimentales son muy variadas; entre ellas se incluyen la espectroscopía cinética, quimiluminiscencia²¹⁻³⁶, láseres químicos³⁷⁻⁴⁰, etc. La técnica de "Haces Moleculares" permite el estudio de colisiones individuales, por lo cual es especialmente adecuada para el estudio de las reacciones químicas, ya que evita los problemas derivados de las múltiples colisiones reactivas y reacciones secundarias.

Un haz atómico fué formado por vez primera por L. Dunoyer⁴¹, quién condensó sobre una superficie metálica un haz de átomos formado a partir de vapor de sodio. La técnica fué aplicada por O. Stern y W. Gerlach⁴² a la dispersión de haces atómicos por campos magnéticos en la década de los 20.

Un haz atómico o molecular está formado por un grupo de átomos o de moléculas que viajan en una dirección sin sufrir colisiones entre sí ni con el medio circundante. Las ventajas de los haces moleculares para el estudio de las interacciones de las moléculas independientes con campos externos, fotones, electrones, otras moléculas, o superficies son pues obvias; estos métodos se han venido utilizando para estudios físicos desde las primeras décadas del siglo y se han publicado importantes tratados al respecto⁴³⁻⁴⁵. Su aplicación a la química es sin embargo mucho más reciente. Se extiende aproximadamente a los últimos 25 años y puede considerarse que comienza con los experimentos de Taylor y Datz⁴⁶ sobre la reacción $K + HBr \rightarrow KBr + H$. El valor de la información que podía obtenerse de los experimentos de haces moleculares que permitían el estudio de colisiones individuales era evidente desde un principio (la duración de una colisión entre moléculas es de aproxi

madamente 10^{-12} - 10^{-13} s; escala de tiempo inaccesible para cualquier método de la cinética química convencional). No obstante, los métodos de haces moleculares requieren una tecnología complicada y su aplicación a la química se retrasó hasta la utilización por los mencionados Taylor y Datz de detectores de ionización superficial⁴⁷, sumamente eficaces para la detección de álcalis y de haluros alcalinos (esta eficiencia puede ser prácticamente del 100% en el caso de los álcalis; la eficiencia de los métodos basados en espectrometría de masas es unas diez mil veces menor).

Desde esta época inicial hasta la actualidad, los haces moleculares se han aplicado extensamente al estudio de las reacciones químicas^{20-34, 46-58}.

A lo largo de las dos últimas décadas, los progresos técnicos en este campo han sido notables y ello ha permitido el estudio de procesos cada vez más complicados y un acercamiento gradual hacia el experimento dinámico ideal: el estudio de colisiones "estado a estado" (i.e., con selección del estado de los reactivos antes del choque y análisis del estado de los productos después del mismo). Hoy en día, la técnica de haces moleculares permite: la selección de los estados iniciales de los reactivos, tanto translacionales^{29, 32, 60-69, 120-125, 129-134, 142, 177, 178} como internos^{26, 31, 70-78, 108, 126}; la selección de su orientación y polarización⁸¹⁻⁸²; la medida de distribuciones angulares^{83-90, 98}, de distribuciones de energía translacional⁵⁹⁻⁶¹, de las poblaciones de los niveles de energía interna (vibracional¹⁰⁶⁻¹¹⁰ y rotacional^{75, 80}) y del estado de polarización⁹²⁻⁹⁷ de los productos de reacción.

Además de la interacción molécula-molécula, los haces moleculares permiten el estudio de interacciones fotón-molécula en condiciones en las que quedan descartadas las colisiones intermoleculares; a este respecto son interesantes los estudios de interacción láser-haz molecular^{68, 101, 104, 106},

espectroscopía de fotofragmento⁹⁹ y absorción multifotónica^{99, 100}.

Los métodos utilizados son muy diversos. Para la selección translacional se han utilizado selectores de velocidades⁵⁹⁻⁶², expansiones hidrodinámicas de mezclas de gases^{63-66, 120-125, 129, 134, 142, 177, 178} o aceleración mediante un rotor movido por un campo magnético variable^{67, 68}. Para la selección de estados internos, orientaciones y polarización de los reactivos se han utilizado campos multipolares^{76-78, 93-97} y láseres^{106, 108, 126, 127, 128}. Las técnicas de detección son igualmente variadas; incluyen ionización superficial^{46, 47, 111, 112, 60-62, 120-125, 177, 178}, espectrometría de masas^{86-90, 101}, quimiluminiscencia^{69, 102, 108-112}; también se han utilizado selectores de velocidad⁵⁹⁻⁶² y campos multipolares^{75, 79} en la detección de los productos.

Los haces moleculares producidos en una fuerte expansión hidrodinámica se emplean para la formación y estudio de agregados moleculares de Van der Waals^{69, 104}.

La abundante y continua producción de literatura sobre el tema hace prácticamente imposible confeccionar una relación exhaustiva de los estudios dedicados a él. Destacaremos entre las revisiones más recientes las de R.B. Bernstein (Ed.) "Atom-Molecule Collision-Theory (a Guide for the Experimentalist)" Plenum Press, New York (1979) y el de K.P. Lawley (Ed.) "Potential Energy Surfaces", John Wiley & Sons, New York (1980) (refs. 34 y 105, respectivamente, de la bibliografía de este trabajo), así como la bibliografía contenida en ellos. Entre los últimos congresos científicos citaremos el "VIII International Symposium on Molecular Beams", Cannes (junio 1981), dedicado a la técnica de haces moleculares en todas sus aplicaciones. Y, por último, desde el punto de vista de las colisiones reactivas, mencionaremos la "Faraday Discussion of the Chemical Society 67 (Kinetics of State Selected Species)", Birmingham (1979) y la "Third European Study Conference on Low Energy Molecular Collisions", Oxford (1980).

El primer experimento de haces moleculares en el que se observó directamente dispersión reactiva es el mencionado de Taylor y Datz⁴⁶. En 1961, Herschbach et al.⁸³ registraron la distribución angular del IK formado en las colisiones reactivas de CH_3I y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ con potasio; a partir de estas distribuciones angulares se obtuvo por primera vez la forma de la sección diferencial de reacción en el sistema del centro de masas. El estudio de las distribuciones angulares en el sistema del centro de masas reveló que el producto sale dispersado anisotrópicamente en dirección opuesta a la del álcali incidente. Estas reacciones son pues de tipo "directo" (la interacción entre el álcali y la molécula de yoduro de alquilo dura menos de 10^{-12} s, tiempo típico de un periodo de rotación).

La primera comunicación sobre medidas directas de la distribución de velocidad de los productos data de 1965 y se debe a Grosser et al.⁹⁹, quienes estudiaron la dispersión de $\text{K} + \text{HBr}$ y utilizaron un selector de velocidades para distinguir el producto, KBr , del potasio dispersado (el KBr es mucho más lento). Miller et al.¹¹³ midieron en 1967 reacciones de tipo "complejo", en las que la interacción reactiva dura más que un periodo de rotación, y, en consecuencia, los productos aparecen dispersados simétricamente en el sistema del centro de masas.

Desde estos experimentos hasta hoy se han realizado muchas otras medidas de secciones diferenciales de reacción, así como numerosos trabajos teóricos que tratan de justificar la forma de estas secciones y el reparto de energía entre los diversos modos de los productos¹¹⁴⁻¹¹⁹.

De gran interés para el conocimiento de la dinámica de una reacción es la determinación de su función de excitación, es decir, de la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión.

La primera función de excitación medida directamente fué la de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{IK} + \text{CH}_3$. Este estudio fué realizado por Gersh y Bernstein en

1971^{120,121}. Desde esta fecha se han medido funciones de excitación para un buen número de sistemas, tanto de esta familia de reacciones¹²²⁻¹²⁵, como de otras^{126-128,73,68,129-141}.

En la función de excitación de la reacción $\text{ICH}_3 + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ ^{120,121} se observó un máximo pronunciado a una energía de colisión de 0'18 eV, seguido de un descenso muy suave entre los 0'4 y 1 eV. La función de excitación de la reacción análoga con Rb muestra un pronunciado descenso a partir de 0'12 eV, que se suaviza entre 0'5 y 0'9 eV y una ligera subida entre 0'9 y 1'7 eV (es decir, existe un suave mínimo hacia 0'9 eV)¹⁴². La reacción $\text{K} + \text{ClH} \rightarrow \text{ClK} + \text{H}$ ha sido investigada por J.G. Pruett et al.¹²⁶ y por M.W. Geis et al.¹²⁷. Se trata de una reacción ligeramente endotérmica; los mencionados autores descubrieron un máximo a una energía de aproximadamente 10 kcal mol^{-1} . Odierne et al.^{73,128} demostraron que la excitación vibracional del ClH es mucho más eficaz que la translacional para aumentar la probabilidad de reacción. Menzinger y colaboradores¹²⁹⁻¹³⁴ han estudiado la variación de la sección de reacción en función de la energía translacional y vibracional para reacciones de $\text{N}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{Sm}) \rightarrow \text{BaO}^*(\text{SmO}^*) + \text{N}_2$. Para las reacciones del N_2O con Sm encuentran un umbral, un máximo y un mínimo; para la del Ba solo un umbral y un máximo. Un aumento en la energía vibracional hace desaparecer el umbral y aumenta mucho la reactividad a energías térmicas. Las reacciones de Xe^* con compuestos halogenados han sido estudiadas por Simons y colaboradores^{69,137-139} y sus funciones de excitación son muy similares a las de estos compuestos con metales alcalinos. Zare y colaboradores han estudiado las funciones de excitación de las reacciones endotérmicas $\text{HF} + \text{Ba}(\text{Sr}) \rightarrow \text{FBa}(\text{FSr}) + \text{H}$ ^{140,141} y han encontrado que presentan un umbral, una subida brusca tras el mencionado umbral y una posterior estabilización.

Los hechos experimentales mencionados han dado lugar a un buen número de trabajos teóricos¹⁴³⁻¹⁶⁷. Rusinek y Roberts¹⁴⁴ y Harris y Herschbach¹⁴⁹ aplica-

ron una aproximación basada en un modelo óptico que combinaba un potencial de barrera con un potencial atractivo de largo alcance. Este modelo simple reproduce de forma satisfactoria la función de excitación de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{IK} + \text{CH}_3$.

Otro modelo simple basado en un cálculo de trayectorias con potencial de barrera es el de Shin¹⁴⁶⁻¹⁴⁷, que también reproduce la conducta de la función de excitación mencionada.

A. González Ureña y F.J. Aoiz¹⁴⁸ propusieron un modelo dinámico simple basado en la conservación del momento angular en una interacción de esferas rígidas. Este modelo ofrece una explicación sencilla para la existencia del máximo en las funciones de excitación.

Los primeros cálculos de trayectorias clásicas sobre estas reacciones fueron llevados a cabo por Blais y Bunker¹⁵³ y por Karplus y Raff¹⁵⁴ y explicaron los hechos conocidos inicialmente. Posteriormente La Budde et al.^{155,156} y Bunker y Goring Simpson^{157,158} reprodujeron cualitativamente la forma de la función de excitación de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ utilizando superficies repulsivas; Bunker y Goring Simpson obtuvieron un máximo en la función de excitación demasiado ancho en comparación con el obtenido experimentalmente. Una modificación del método de trayectorias clásicas, debida a Tully y Preston¹⁶⁰, que permite el paso a otras superficies de potencial ("trajectory surface-hopping") en la zona donde dos de estas superficies presentan una fuerte interacción, fué empleada por Evers y colaboradores¹⁶¹ al cálculo de la función de excitación de la reacción $\text{Br}_2 + \text{K} \rightarrow \text{BrK} + \text{K}$ y los resultados concuerdan muy bien con las medidas experimentales de Van der Meulen et al.¹³⁶.

Utilizando la teoría de la información, Kaplan y Levine¹⁶²⁻¹⁶⁶ desarrollaron una aproximación a la forma de la función de excitación, que aplicaron a toda la familia de reacciones de álcalis con yoduros de alquilo. Empleando la

distribución de energía translacional de los productos determinada experimentalmente, para la reacción $\text{Rb} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{RbI} + \text{CH}_3$, y aplicando el principio de reversibilidad microscópica, obtuvieron valores de σ_R . Después estudiaron la tendencia sistemática de toda la familia de reacciones mencionada. Para la reacción del Rb con CH_3I predijeron un máximo en la función de excitación a 0'087 eV y un mínimo a unos 0'5 eV. Estas predicciones reproducen cualitativamente los hechos experimentales (no se ha medido la función de excitación por debajo de 0'12 eV, pero a partir de esta energía decrece. El mínimo en contrario^{123,142} aparece a 0'9 eV y es bastante más suave que el previsto).

Los cálculos del modelo para las reacciones del K con CH_3I y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ están de acuerdo con los hechos experimentales en el caso del yoduro de metilo, pero existe discrepancia en el caso del yoduro de etilo (para la reacción del potasio con esta sustancia, el modelo predice una energía umbral para la reacción a 0'17 eV y un máximo a 0'35; las medidas experimentales^{124,125} muestran que la función de excitación decrece a partir de 0'17 eV).

Una aproximación basada en la Teoría de Onda Distorsionada de Born, propuesta por Eu^{162,163}, reproduce la caída en la función de excitación de la reacción del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$. Este tratamiento predice además un mínimo. La ecuación de Eu, modificada empíricamente, reproduce las formas de la función de excitación en la zona posterior al máximo para las reacciones: $\text{Rb} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{RbI} + \text{CH}_3$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{C}_2\text{H}_5$. La aproximación de Eu no predice, sin embargo, la existencia de un máximo.

A. González Ureña y colaboradores¹⁶⁷ han aplicado un modelo de colisiones, basado en la limitación impuesta por la conservación del momento angular en los canales de entrada y salida de la reacción, para reproducir las "características de la excitación translacional" (i.e., energía umbral, máximo y mínimo) de la familia $\text{IR} + \text{M} \rightarrow \text{MI} + \text{R}$, donde R = radical orgánico y M = metal alcalino. Este modelo también se ha aplicado a la familia de reacciones del N_2O

con alcalinotérreos.

La profusión de tratamientos teóricos basados en distintas aproximaciones, el carácter empírico de muchos de ellos y el hecho de que solo sean aplicables a algún grupo de reacciones, demuestra que aún no se comprenden bien los factores que determinan la reactividad de las sustancias mencionadas y, en especial, la dependencia de ésta con la energía translacional de colisión. Faltan datos experimentales y tratamientos teóricos que nos permitan comprender el origen de las distintas características (umbral, máximos, mínimos) de las funciones de excitación. Dentro de la familia de reacciones de los álcalis con haluros de alquilo, se desconoce el papel que juegan en la dinámica molecular los diversos metales alcalinos, los distintos halógenos y los diferentes grupos alquilo.

La elección de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$ como objeto de estudio se apoya en varias razones:

--Aunque se habían medido varias funciones de excitación para reacciones de yoduros de alquilo más álcali^{121 125}, no existían medidas directas de funciones de excitación para las reacciones análogas con bromuros de alquilo.

--Las medidas de la dispersión reactiva de $CH_3Br + K (Rb) \rightarrow BrK (BrRb) + CH_3$ en el plano de cruce de los haces, llevadas a cabo por Panget al.¹⁷⁷ permitieron obtener la energía umbral de estas reacciones. Esta energía umbral resultó ser sensiblemente mayor que la de las correspondientes reacciones con yoduro de metilo (del orden de 0'20 eV en las del bromuro frente a unos 0'03 eV en la del yoduro de metilo más potasio). La aplicación de un modelo a estas medidas de dispersión en el plano proporcionó la forma aproximada de las correspondientes funciones de excitación¹⁷⁸; esta forma difería considerablemente de la de las reacciones del ICH_3 con K y Rb (las funciones de excitación de $K + CH_3Br$ y $Rb + CH_3Br$ no muestran máximo ni descenso en la zona estudiada). La determinación de la energía umbral para otra reacción de un bromuro de al-

quilo más un álcali, así como la medida directa de su función de excitación parecía pues interesante.

--La comparación entre los resultados de los estudios llevados a cabo en nuestro laboratorio sobre la reacción $C_2H_5I + K \rightarrow IK + C_2H_5$ ^{124,125} y los existentes sobre la reacción análoga del CH_3I ^{120,121} indicaban que el cambio en el grupo alquilo tiene influencia tanto en la función de excitación como en el reparto de energía en los productos. El estudio de la reacción con C_2H_5Br permitiría pues extender la comparación sobre la influencia del grupo alquilo.

--La diferencia entre las energías umbrales de las reacciones con bromuros y yoduros había sido estudiada por Wu¹⁷⁹ mediante un modelo que suponía una captura electrónica de la molécula XCH_3 (X =halógeno). La energía umbral venía dada en su modelo por la diferencia entre las energías del nivel fundamental del XCH_3 y el cruce de las curvas XCH_3^- . Wu trata el CH_3 como una sola partícula y utiliza un potencial de Morse para el enlace XCH_3 y un potencial de Morse modificado (potencial de Wentworth^{180,181}, obtenido a partir de experimentos de captura electrónica en haluros alifáticos) para el CH_3X^- . La comparación entre la energía umbral predicha por el modelo para el C_2H_5Br y la experimental permitiría comprobar la validez de éste.

El presente trabajo, realizado en el Laboratorio de Haces Moleculares de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid es una contribución al estudio a nivel microscópico de la reactividad de las sustancias mencionadas más arriba. La Máquina de Haces Moleculares en la que se han llevado a cabo los experimentos fué diseñada por el profesor Angel González Ureña; gran parte del trabajo desarrollado en esta Tesis ha estado dedicado al montaje y puesta a punto de la máquina citada^{169,169} (véase el Apéndice II), operaciones en las que el autor, como miembro del equipo,

participó plenamente. Los trabajos de este equipo han dado lugar a diversas comunicaciones a congresos y publicaciones^{125, 148, 167-176}.

Como resultados más importantes del presente trabajo podemos anticipar los siguientes:

El estudio por haces moleculares de la dispersión reactiva del sistema $C_2H_5Br + K \rightarrow KBr + C_2H_5$ muestra que, al igual que las demás reacciones de la familia de haluro de alquilo más álcali, se produce mediante un mecanismo directo, "de rebote", con predominio de la parte repulsiva del potencial, por lo que una elevada fracción de la energía de los productos se va en traslación. La fracción de energía traslacional de los productos varía al variar el halógeno y el grupo alquilo.

La función de excitación de la reacción presenta, en la zona entre 0 y 1 eV, un umbral, una subida brusca a partir del umbral y una posterior estabilización, con un ligerísimo descenso a partir de aproximadamente 0'4 eV. Su forma es similar a la de la reacción análoga del xenon en un estado excitado metaestable más bromuro de metilo¹³⁹ y a la de las funciones de excitación de las reacciones $CH_3Br + K(Rb) \rightarrow BrK(BrRb) + CH_3$, obtenidas por Pang et al. aplicando un modelo¹⁷⁸ a las medidas de dispersión en el plano¹⁷⁷. Estas funciones muestran un umbral y una subida brusca que posteriormente se suaviza.

Se han aplicado diversos modelos teóricos que reproducen algunas características de la función de excitación medida. El umbral de la reacción aparece a una energía de colisión aproximada de 0'12 eV. Este valor está de acuerdo con las predicciones del modelo de captura electrónica de Wu¹⁷⁹, modelo que predice también con acierto los umbrales de las reacciones de bromuro de metilo y de los yoduros de alquilo.

Existen medidas de captura electrónica disociativa para yoduros y bromuros de alquilo^{182, 183}. A pesar de las discrepancias entre los diversos

autores, entre estas medidas y las correspondientes a reacciones de estas sustancias con álcalis pueden establecerse las siguientes analogías:

(a) la probabilidad de reacción (y de captura electrónica) presenta un máximo a energías más bajas (<0.2 eV) en el caso del yoduro¹⁸² que en el del bromuro¹⁸³.

(b) la sección de reacción (y de captura electrónica) es menor en el caso del bromuro que en el del yoduro^{183,177}.

Todos estos argumentos sugieren que la captura por parte de la molécula de haluro de alquilo de un electrón del álcali constituye la primera etapa de las reacciones de esta familia. Especialmente, el umbral de reacción parece venir dado por el umbral para la captura electrónica¹⁷⁹.

En el capítulo 2 de este trabajo se describe el sistema experimental empleado. Los resultados de las medidas llevadas a cabo para caracterizar los haces moleculares utilizados en los experimentos de dispersión reactiva se exponen en el capítulo 3. En el 4 se dan los resultados de estos experimentos. El capítulo 5 se dedica a la discusión de los resultados obtenidos y a la comparación con los existentes para otros sistemas análogos. Por último, el capítulo 6 contiene el resumen y las conclusiones del trabajo realizado.

14

CAPITULO 2

SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1.- MAQUINA DE HACES MOLECULARES

Los experimentos de este trabajo se han llevado a cabo en el Laboratorio de Haces Moleculares de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. En la figura 1 puede verse un esquema de la planta de la máquina en que se realizaron. Una descripción detallada de la máquina de haces moleculares puede encontrarse en ^{124, 125, 168, 169, 184}. Consta de varias cámaras de vacío de acero inoxidable interconectadas. Dentro de estas cámaras se forman, analizan y cruzan dos haces moleculares y se detectan los productos de su dispersión.

En el diseño actual se pueden formar dos haces, uno de ellos térmico y el otro supersónico, que se cruzan a 90°. El haz térmico se forma en la cámara IV de la figura 1, el supersónico en la I y el cruce se produce en la cámara II de la figura mencionada.

En la fotografía 1 aparece una vista general de la máquina y en la figura 2 un esquema del interior de ésta. A continuación se exponen las características más importantes.

FIGURA 1

MAQUINA DE HACES MOLECULARES Y EQUIPO PERIFERICO

-MAQUINA (véase la fotografía 1):

- CI - Cámara de formación de los haces supersónicos.
- G - Tubo de alimentación de los gases a expandir
- HH- Horno de expansión hidrodinámica (véase la fotografía 3)
- S - Colimador cónico (skimmer)
- CI' - Cámara tampón.
- CII - Cámara de dispersión.
- IH- Interruptor del haz supersónico
- DM- Disco modulador del haz (véase la fotografía 6)
- D - Detector del producto dispersado (véase la fotografía 4)
- CIII - Cámara de detección de los haces supersónicos.
- I - Ionizador
- CUAD- Cuadropolo
- CIV - Cámara de formación de los haces de álcali.
- HA- Horno de producción de álcali (véase la fotografía 2)
- C - Carcasa refrigerada con nitrógeno líquido (véase la figura 3)

-EQUIPO PERIFERICO:

A-1,A-2,A-3 y A-4 - Armarios donde se encuentra el equipo electrónico. El contenido de los armarios A-1, A-2 y A-3 puede verse en la fotografía 5. El armario A-4 contiene los selectores de puntos de medida correspondientes a los tubos medidores de presiones y un "variac" para calentamiento de la línea de vidrio.

LV- "línea de vidrio" de formación de las mezclas de gases que dan lugar a los haces supersónicos (véase la figura 4)

O - Osciloscopio

BR-1 y BR-2 - Bombas rotatorias productoras del vacío previo

DF - "Detector de fugas"

Por sencillez no se muestran las conexiones del interior de la máquina con el equipo periférico. En las figuras 5, 6, 7 y 8 pueden verse estas conexiones para los distintos tipos de experimentos llevados a cabo. Todas las cámaras de vacío están bombeadas por bombas difusoras de aceite y algunas tienen trampas de nitrógeno líquido (véase la fotografía 1).

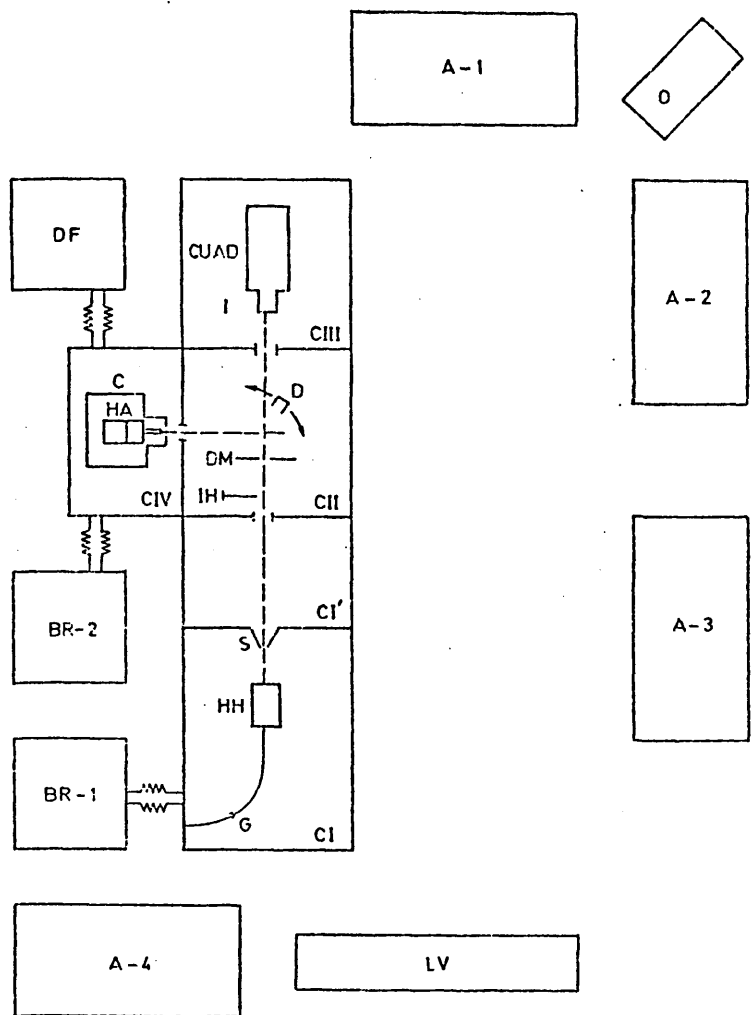


FIGURA 1

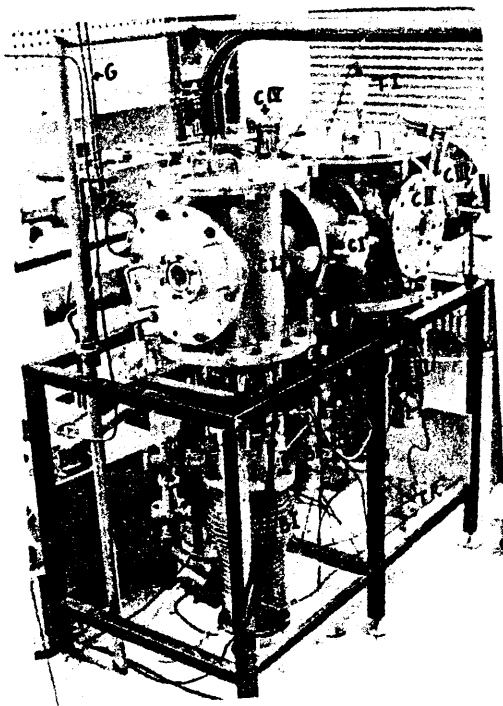
FOTOGRAFIA 1

VISTA GENERAL DE LA MAQUINA DE HACES MOLECULARES

- CI, CI', CII, CIII, CIV son las cámaras descritas en la figura 1
- BI - Bomba difusora de la CI
- BII y BIII - Bombas difusoras de las cámaras CII y CIII
- BI' y (BIV) - Bombas difusoras de las cámaras CI' y CIV. La bomba BIV no se aprecia en la fotografía
- TI - Tubo de ionización medidor de presión
- TR - Tubería de refrigeración de las bombas difusoras
- G - Línea de alimentación de gases al horno de expansión hidrodinámica

En las cámaras CI, CII, CIII y CIV existen trampas de nitrógeno líquido para mejorar el bombeo.

20



FOTOGRAFIA 1

FIGURA 2

ESQUEMA DEL INTERIOR DE LA MAQUINA DE HACES MOLECULARES

HH - Horno de expansión hidrodinámica (véase la fotografía 3)

S - Colimador cónico ("Skimmer"; diámetro 0'3 mm)

DM - Disco modulador de los haces supersónicos (véase la fotografía 6)

IH - Interruptor del haz

CD - Centro de dispersión

D - Detector (véase la fotografía 4)

I - Ionizador

CUAD- Cuadrupolo

HA - Horno de álcali (véase la fotografía 2)

<u>Colimador</u>	<u>diámetro en mm</u>
C1	1'5
C2	4'5
C3	3'0
C4	3'0
C5	20'0

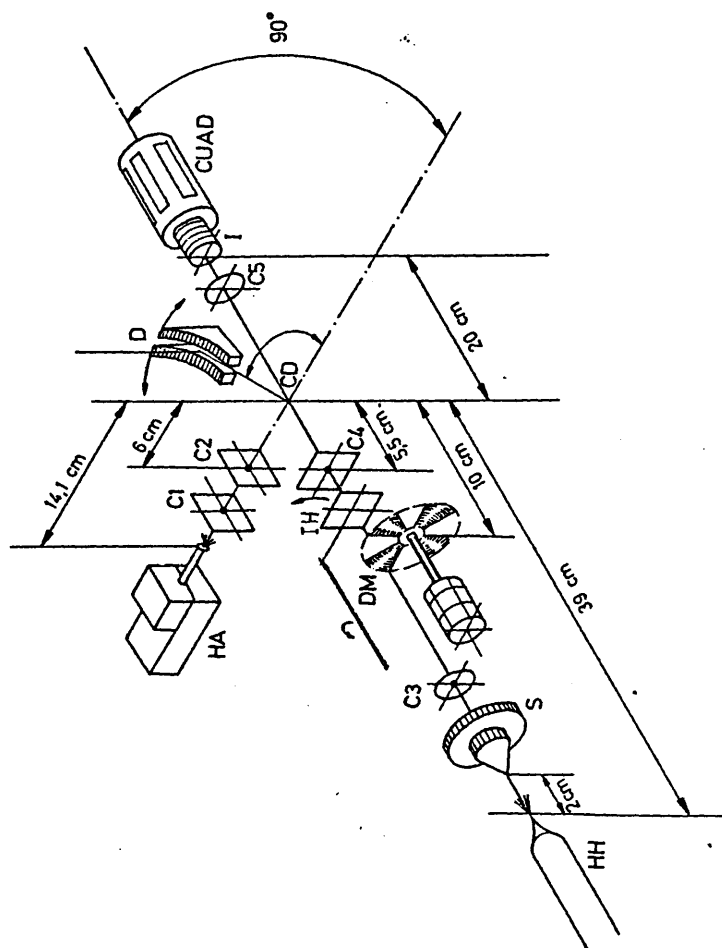


FIGURA 2

2.2.- SISTEMA DE VACIO

Todas las cámaras se cierran con bridas de acero o duraluminio, que sellan a vacío mediante juntas tóricas de "viton". El sistema de bombeo consta de dos bombas rotatorias (Leybold-Heraeus, mod. D60A) con una velocidad nominal de bombeo de $60 \text{ m}^3/\text{h}$ en la zona de 760 a 100 torr, y de cinco bombas difusoras de aceite (dos de ellas Leybold-Heraeus Leybodiff 1000, dos Leybodiff 400 y una Varian VHS-6). Las velocidades de bombeo son 2200 l/s (a partir de 10^{-3} torr) en la cámara I; 1000 l/s (a 10^{-5} torr) en las cámaras II y III, y 400 l/s (a 10^{-5} torr) en las cámaras I' y IV (véase figura 1). En las difusoras de las cámaras I y I' se utilizó aceite de silicona (DC704, Leybold-Heraeus) y "convalex" (Convalex 10, Leybold-Heraeus) en las demás, con el fin de evitar la contaminación de los filamentos de detección producida por el aceite de silicona. Además de las bombas mencionadas, existen trampas de nitrógeno líquido en las cámaras I, II, III y IV, suspendidas de las bridas superiores de cierre. Estas trampas son muy eficaces para mejorar el vacío cuando se trabaja con sustancias fácilmente condensables, como en nuestro caso.

La medida de las presiones se lleva a cabo con distintos manómetros; en la zona de vacío previo ($760\text{-}10^{-3}$ torr) se utilizan manómetros tipo "Pirani", (que miden la presión por variación de la conductividad térmica de un filamento de resistencia constante). Las diversas cabezas de estos manómetros (Leybold-Heraeus, mod. Thermorac TM202) van conectadas a un selector de puntos de medida (Leybold-Heraeus, mod. SM-16). Para la zona de alto vacío se utilizan lámparas de ionización del tipo Bayard Alper (Leybold-Heraeus, mod. IM20, cabezas de medida IR20, IE20), basadas en la ionización de las moléculas del ambiente y con capacidad de medir en la zona de 10^{-3} a 10^{-9} torr.

Para determinar las posibles "fugas" del sistema de vacío, se ha utilizado un detector de fugas calibrado para He^3 y He^4 (Leybold-Heraeus, Ultratest M), capaz de determinar fugas en la zona de 10^{-6} a 10^{-11} torr l/s.

Durante el experimento normal, la evolución de las presiones del interior de las diversas cámaras con el tiempo es la que se muestra en la tabla I. Si la presión medida durante alguna de las etapas es mucho más alta que las indicadas en la tabla, ello es un indicio de que hay alguna fuga en el sistema de vacío o una excesiva desgasificación en el interior de la máquina. Esta desgasificación excesiva se produce habitualmente cuando la máquina permanece mucho tiempo abierta al aire o cuando se introduce algún elemento nuevo (especialmente en los hornos); el aumento anormal de presión debido a desgasificación desaparece tras horas de bombeo, y es sensible a la presencia de nitrógeno líquido en las trampas, ya que se debe, en general, a sustancias condensables. Sin embargo el debido a fugas en el sistema de vacío (i.e., entrada de aire, normalmente ocasionada por juntas tóricas deterioradas) no mejora apenas con el tiempo de bombeo, y tampoco con el nitrógeno líquido de las trampas.

TABLA I

Tiempo/min	Operación	P_{CI} /torr	P_{CII} /torr	P_{CIII} /torr
<u>Preparación experimento</u>				
0	conexión bombas rotatorias	atmosférica	atmosférica	atmosférica
2-5	conexión bombas difusoras	$(1-4) \times 10^{-2}$	$(1-4) \times 10^{-2}$	$(1-4) \times 10^{-2}$
30-60	---	$(1-2) \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	5×10^{-5}
120	nitrógeno liq. en trampas	1×10^{-5}	$(2-3) \times 10^{-5}$	$(2-3) \times 10^{-5}$
130	encendido hornos de haces	$(1-2) \times 10^{-6}$	$(6-8) \times 10^{-6}$	$(6-8) \times 10^{-6}$
240	---	$(1-2) \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	5×10^{-6}
<u>Durante experimento</u>				
---	horno álcali a 300-340°C	$(1-2) \times 10^{-6}$	$(2-5) \times 10^{-6}$	$(2-5) \times 10^{-6}$
---	introducción primer haz	$(0,1-10) \times 10^{-4}$	$(2-5) \times 10^{-6}$	$(2-5) \times 10^{-6}$
<u>Fin experimento</u>				
(después de 12-24 horas de bombeo y con los hornos apagados)	---	$(0,7-1) \times 10^{-6}$	$0,5 \times 10^{-6}$	$(0,5-2) \times 10^{-6}$

2.3.- PRODUCCION DE LOS HACES

2.3.a.- Producción de haces térmicos

Los haces térmicos utilizados en nuestros experimentos han sido todos de potasio. La instalación podría utilizarse para cualquier álcali.

La fuente del haz de álcali es un horno de "monel" calentado mediante resistencias de "nichrome" que se coloca dentro de una carcasa refrigerada con nitrógeno líquido, como se indica en la figura 3.

El horno de álcali (véase fotografía 2) está instalado en la cámara IV de la figura 1. La alineación de la dirección del álcali se realiza mediante cuatro tornillos sujetos a la base. El orificio de salida es circular y tiene un diámetro de 0,5 mm. El horno está provisto de dos resistencias de calentamiento alimentadas por dos fuentes de corriente alterna; una de estas resistencias calienta el depósito del horno, la otra calienta especialmente la parte superior y el conducto de salida. Este calentamiento adicional del tubo de salida (que se mantiene durante los experimentos a una temperatura algo superior a la del resto del horno) tiene por objeto evitar la posible condensación del álcali y la consiguiente obstrucción del conducto.

La carcasa refrigerada por nitrógeno líquido que rodea al horno de álcali tiene la finalidad de evitar la salida a la cámara del álcali que no vaya en la dirección apropiada, así como la de cualquier otra impureza condensable que pudiera desprenderse de las superficies calientes situadas en su interior.

La temperatura del horno de álcali y la del tubo de salida se miden mediante termopares.

El horno es capaz de proporcionar haces estables e intensos durante 12-24 horas. A la temperatura de trabajo ($\approx 320^{\circ}\text{C}$), la presión de vapor del potasio es de aproximadamente 1 torr, la presión exterior de la cámara IV, en la que se encuentra el horno, es del orden de 4×10^{-5} torr; en estas condiciones los átomos no chocan entre sí una vez franqueado el orificio de salida; la colimación posterior en la dirección deseada determina el haz.

21

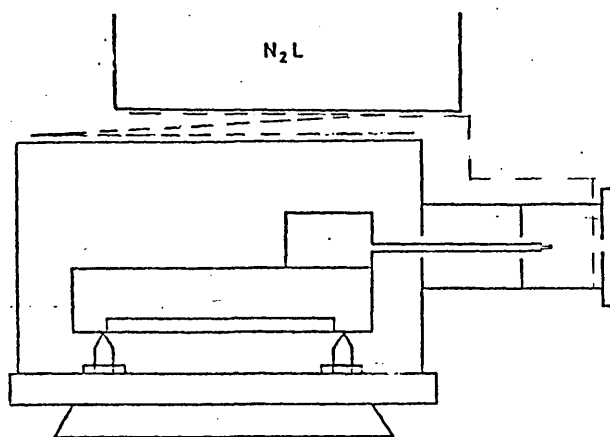


FIGURA 3

ESQUEMA DEL CONJUNTO HORNO DE ALCALI-CARCASA

- - - correas de cobre para la refrigeración
de la carcasa

FOTOGRAFIA 2

HORNO DE ALCALI

CA - Cámara de almacenamiento de potasio

OS - Orificio de salida (de 0.5 mm de diámetro)

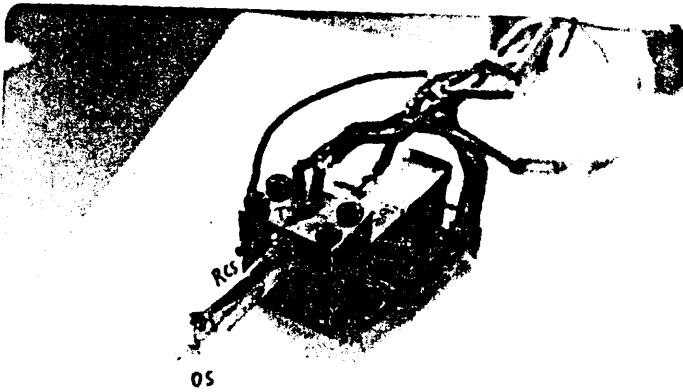
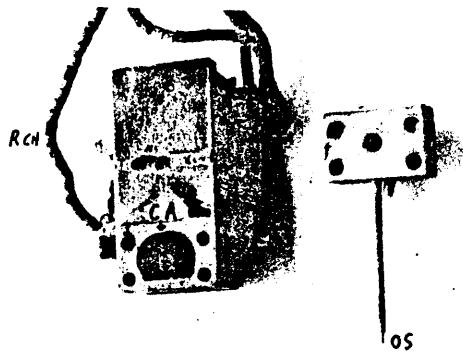
RCH - Resistencia de calentamiento del horno

RCS - Resistencia de calentamiento del orificio de salida

T - Termopares

Este horno se coloca en la cámara CIV

29



FOTOGRAFIA 2

2.3.b.- Producción de haces supersónicos

Los haces supersónicos (o hipertérmicos) utilizados en nuestros experimentos de dispersión, han sido todos de halógenuros de alquilo. También se han utilizado haces de argón y nitrógeno para calibrar el sistema de expansión hidrodinámica.

La fuente de estos haces es un horno de acero 18/8, que puede verse en la fotografía 3. Su interior es hueco y se cierra por la cara posterior mediante una placa de acero de 1 cm. de espesor con cuatro tornillos. En el centro de la placa va soldado un tubo que la atraviesa; mediante este tubo se introducen en el horno las sustancias que se desea expandir. En la cara opuesta existe un orificio de aproximadamente 1 mm. de longitud y 100 μ m. de diámetro; a través de este "estrangulamiento" ("nozzle") del flujo, se produce la expansión hidrodinámica. El horno va provisto de una resistencia para su calentamiento y de un termopar para medir la temperatura.

El horno descrito va situado en el interior de la cámara I de la figura 1, y las sustancias expandidas a través de él se introducen durante el experimento mediante conducciones desde el exterior de la máquina. La presión de las sustancias dentro del horno es del orden de las decenas o centenares de torr, mientras que la presión al otro lado del orificio de salida (es decir, en la cámara I) es siempre inferior a 10^{-3} torr.

A unos dos centímetros del orificio de salida del horno se encuentra un colimador cónico ("skimmer"), de 50° de ángulo interior y 70° de ángulo exterior, con un agujero en el vértice del cono de 0,3 mm. de diámetro. Este colimador está situado entre las cámaras I y I', y su finalidad es extraer a través del orificio del vértice una pequeña parte del gas expandido, mientras que el resto es rechazado para que se bombee.

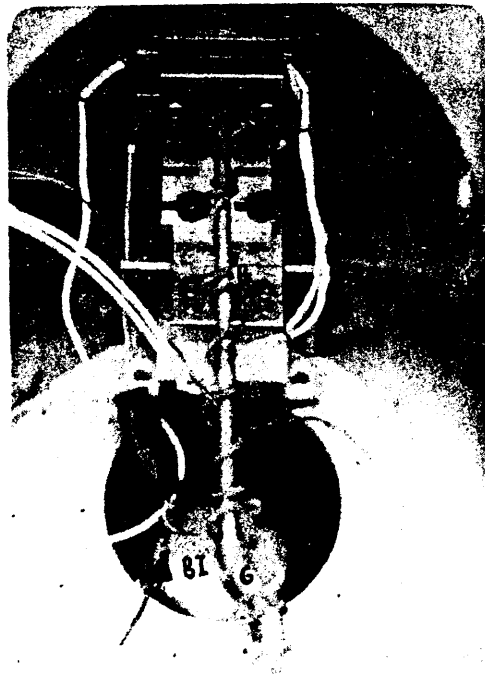
En la región situada entre el orificio de expansión y el colimador cónico, así como en toda la zona ocupada por este último, las colisiones entre las moléculas del gas se van haciendo cada vez más raras, de modo que al llegar a la cá

FOTOGRAFIA 3

FUENTE DE PRODUCCION DE HACES SUPERSONICOS SITUADA EN EL INTERIOR DE LA CAMARA CI (Ver figura 1)

- HH - Horno de producción de los haces supersónicos, consistente en un recipiente de acero inoxidable. En el lado opuesto al conducto G se encuentra el orificio de expansión (de ~ 100 μm de diámetro)
- G - Conducto de alimentación de las mezclas de gases
- R - Resistencia de calentamiento del conducto y de la fuente
- T - Termopar
- BI - Entrada de la bomba difusora BI

32



FOTOGRAFIA 3

para I' el haz ya está formado y las moléculas ya no chocan entre sí. La cámara I' sirve de tampón para la presión y en ella se colima el haz.

Las sustancias que pueden expandirse mediante el montaje descrito deben llegar al horno de expansión hidrodinámica en forma de gas. El sistema de inyección de estos gases al horno consta de una línea de vacío exterior a la máquina, que permite enviar tanto gases puros como una mezcla de dos sustancias en la proporción deseada; un esquema puede verse en la figura 4. En la configuración actual (la que se muestra en el esquema) se utiliza para mezclar haluros de alquilo (sustancias con una presión de vapor de unas decenas de torr) con gases "transportadores" ligeros, como He, H₂, Ar. Como se verá más adelante, la velocidad final alcanzada en la expansión depende de la proporción de las sustancias, por lo que la expansión de estas mezclas nos permite variar la energía cinética de las moléculas del haz (véase más adelante el apartado de caracterización de haces supersónicos).

Los gases transportadores se inyectan desde una bombona y su presión se controla con una llave de aguja. El flujo de los halogenuros de alquilo se regula mediante una bomba peristáltica (Masterflex Cole-Parmer Instrument Co.). La presión del primer componente y la final de la mezcla se miden mediante un manómetro de mercurio.

Toda la línea se bombea mediante una bomba rotatoria (Leybold D2-A). Entre la línea y esta bomba existen dos trampas de nitrógeno líquido, cuya finalidad es mantener el aceite de la bomba lo más libre posible de impurezas. Para evitar la condensación de los haluros de alquilo, se calienta la línea entre la salida de la bomba peristáltica y la entrada de la máquina mediante una resistencia alimentada por un "variac". La temperatura de la línea durante un experimento es de aproximadamente 60°C.

FIGURA 4

SISTEMA DE MEZCLA E INYECCION DE GASES AL HORNO DE EXPANSION HIDRODINAMICA

Ma1 y Ma2 - Matracas para sustancias condensables (en nuestro caso haluros de alquilo)

gas - Bombonas para gases transportadores

M1 y M2 - Manómetros de mercurio

LV - LLave de vidrio

LT - LLave de teflón

LA - LLave de aguja

LAN - LLave angular

TM - Cabeza de medida de presiones

N₂L - Trampas de nitrógeno líquido

BP - Bomba peristáltica

BR - Bomba rotatoria

G - Conducto de alimentación de gases a la cámara CI

----- Conductión de vidrio

===== Conductión de cobre

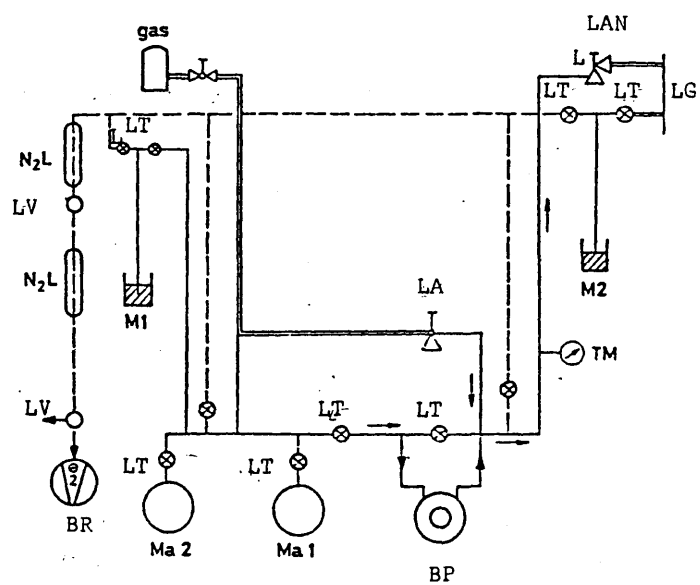


FIGURA 4

2.4.- DETECCION DE LOS HACES

La caracterización de los haces moleculares que se utilizan en los experimentos de dispersión reactiva implica la determinación de sus distribuciones angulares, sus densidades relativas y sus distribuciones de velocidades.

2.4.a.- Detección de los haces térmicos

Los haces térmicos o efusivos se forman cuando los átomos o moléculas de un vapor contenido en un recipiente salen de éste a través de un pequeño orificio sin sufrir colisiones entre sí durante el paso a través del orificio, ni en la zona inmediatamente exterior. Para que esto ocurra, el diámetro del orificio de salida debe ser comparable al recorrido libre medio de los átomos en las condiciones de trabajo.

En nuestra máquina, los haces térmicos son de potasio y se forman en el horno de álcali descrito en el apartado anterior. La medida de la intensidad de estos haces se lleva a cabo mediante un filamento de ionización superficial. La ionización superficial se produce cuando sustancias de bajo potencial de ionización^{46, 54} chocan con un filamento incandescente de determinados metales. Nosotros hemos utilizado el mismo detector de ionización superficial para la detección de los haces de potasio y de los haluros de álcali (IK y BrK), que constituyen el producto de las reacciones estudiadas.

El detector construido en nuestro Laboratorio consta de un filamento incandescente y de un colector cargado negativamente (a -45 V con respecto al filamento) que atrae los iones formados; la corriente que se produce es proporcional al flujo de átomos. Tanto el filamento como el detector están rodeados por una coraza de níquel que los aísla del ambiente de la cámara, salvo por una ranura situada frente al filamento. El detector y la coraza protectora de níquel están montados sobre un eje movido por un motor síncrono AC de 1/2 r.p.m. (8 24 76, Crouzet). Una imagen del detector puede verse en la fotografía 4. El movimiento del motor viene regulado por dos temporizadores, uno con regulación de

FOTOGRAFIA 4

DETECTOR DEL PRODUCTO DISPERSADO

4a - Vista del interior del detector

F - Filamento

C - Colector

4b - Detector montado para experimento

CM - Carcasa metálica de protección

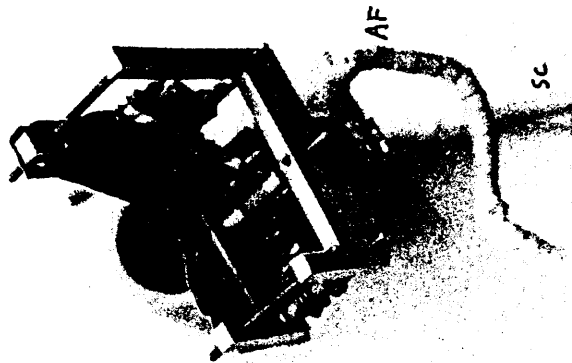
CR - Correas de refrigeración de la carcasa (se ponen en contacto con la trampa de nitrógeno líquido de la CII)

R - Ranura situada frente al filamento. Esta ranura define la resolución angular del detector (véase la figura 9 y el texto)

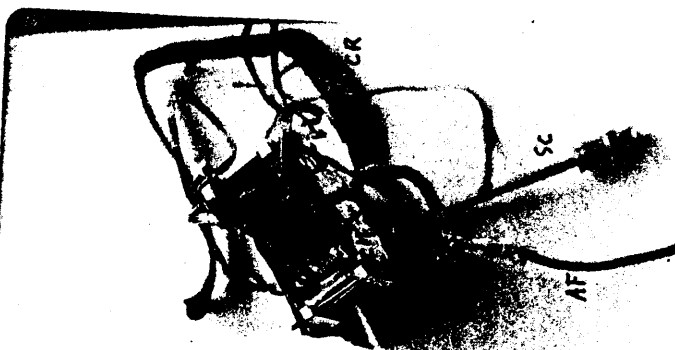
AF - Cable de alimentación de corriente al filamento

SC - Cable coaxial para la extracción de la señal recibida en el colector

38



4a



4b

FOTOGRAFIA 4

tiempo de 0,2 a 20 s. y el otro de 0,1 a 2 s. La conexión de estos temporizadores con el motor permite hacer barridos angulares de modo automático variando el tiempo de funcionamiento y parada del motor.

El filamento utilizado es una cinta de renio (H. Cross Co.) de dimensiones 32 mm. (longitud) x 1 mm. (anchura) x 0,025 mm. (espesor). En algunos experimentos previos se utilizó también tungsteno (Wolfram, S.A.).

La dirección del haz de potasio define el ángulo $\theta = 0^\circ$ y el plano de cruce de los haces define el ángulo $\phi = 0^\circ$ (véase la figura 9). El filamento incandescente que actúa como detector cubre la zona desde $\phi = 0^\circ$ hasta $\phi = 90^\circ$. Esto no es imprescindible para la detección de los haces de álcali, ya que el haz no se extiende (salvo por la comparativamente pequeña divergencia) fuera del plano $\phi = 0^\circ$; sin embargo es sumamente útil a la hora de detectar los productos de la dispersión reactiva, como se verá más adelante (véase 2.6).

El filamento presenta una pequeña resistencia ($\approx 2\Omega$). Uno de sus extremos está conectado a una fuente de alimentación de corriente continua (LP-520 FM Lambda Electronic Co.) y el otro va conectado a tierra (i.e., a la máquina).

Antes de poder utilizarlo como detector, es preciso mantenerlo incandescente a vacío durante varias horas (proceso denominado "envejecimiento" del filamento). La eficiencia de detección del filamento es función de la temperatura del mismo, y ésta, a su vez, función de la corriente eléctrica que pasa por él.

La distribución angular (divergencia) de los haces de potasio se midió girando el detector en torno a la dirección del haz. Un esquema de la disposición electrónica para realizar estas medidas se muestra en la figura 5. Tal y como se indicó anteriormente, la máxima señal de potasio define el ángulo $\theta = 0^\circ$.

2.4.b.- Detección de haces supersónicos

Los haces supersónicos formados en la expansión hidrodinámica se detectan mediante un ionizador por impacto electrónico (mod. 041-1, Extranuclear Laboratories Inc.), unido a un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar (mod. 4-162-

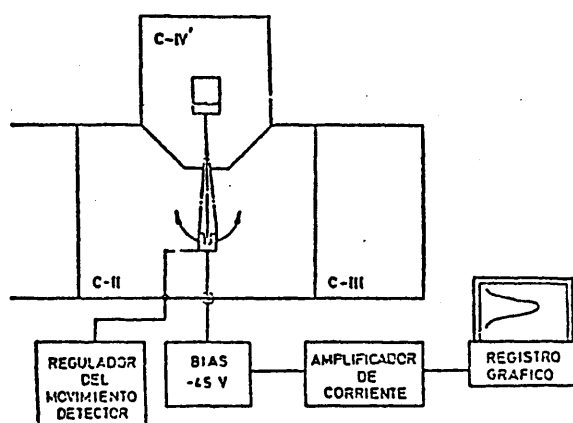


FIGURA 5

Disposición electrónica para la medida de intensidades y distribuciones angulares (divergencia) de los haces de álcali.

8, Extranuclear Laboratories Inc.); este esquema del sistema de detección de los haces de expansión hidrodinámica se muestra en la figura 6. Los cables de control conectan con el exterior a través de una brida UHV (Flange Mounted Mass Filter, Extranuclear Laboratories Inc.) montada a su vez sobre otra mayor que cierra la cámara. En el exterior de la máquina se encuentran los controles del ionizador (Ionizer Control, mod.#020-2, Extranuclear Laboratories Inc.) y del cuadrupolo (Quadrupole Power Supply Model QPS con High-Q-Head 012-15, Extranuclear Laboratories Inc.). El control del cuadrupolo va conectado a la fuente de alimentación RF/DC (mod.#450, Extranuclear Laboratories Inc.) para una corriente máxima de 300 mA. La alimentación eléctrica de todos los sistemas se realiza mediante un transformador-estabilizador de corriente (Extranuclear Laboratories Inc., 4x115 V). El conjunto de los aparatos electrónicos puede verse en la fotografía 5.

Para poder detectar los haces es preciso modularlos. La modulación aumenta en gran medida la razón señal/ruido, y es imprescindible para la medida de intensidades de estos haces. En el caso de los haces de potasio, la modulación no es necesaria, debido a la gran eficiencia del detector de ionización superficial para la detección de álcalis (casi 100% para el potasio). El sistema ionizador-cuadrupolo es un detector universal (i.e., puede utilizarse para cualquier sustancia), pero su eficiencia es sensiblemente menor.

El sistema de modulación de los haces de expansión hidrodinámica consta de un disco giratorio con hendiduras equidistantes que corta el haz a una frecuencia dada, y de un circuito electrónico que permite extraer una señal de referencia a la frecuencia de modulación del haz. Para mover el disco giratorio a una frecuencia estable se han utilizado diversos motores¹²⁴. El instalado finalmente ha sido un motor de corriente continua (Faulhaber 330/09), alimentado por una fuente de alimentación muy estable (Lambda LP-530-FM-W) cuya frecuencia de giro se puede variar en la zona de 0 a 100 Hz. El disco giratorio mencionado consta de dos tipos distintos de hendiduras opuestas entre sí (véase fotografía 6);

42

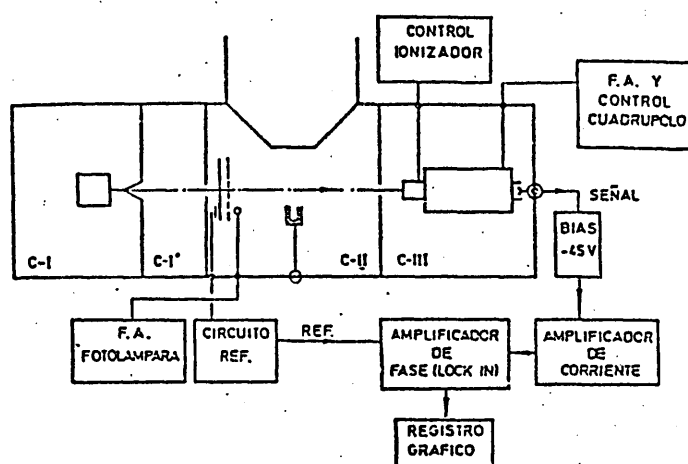


FIGURA 6

Disposición electrónica para la medida de densidades de haces supersónicos.

FOTOGRAFIA 5

EQUIPO ELECTRONICO

A1, A2 y A3 se refieren a los armarios 1, 2 y 3 de la figura 1

A1:

- E - Eductor de ondas
- A - Amplificador de corriente (ganancia 10^4 - 10^{10} V/A)
- AF - Amplificador de fase (Lock-in)
- P - Pila que proporciona el potencial negativo al colector (\sim -44V)
- CC - Control del cuadrupolo
- CI - Control del ionizador
- FA - Fuente de alimentación del cuadrupolo
- T - Transformador estabilizador de corriente

A2:

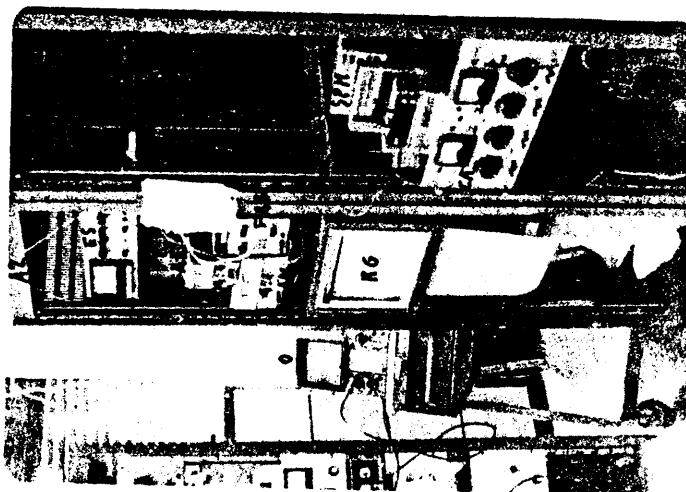
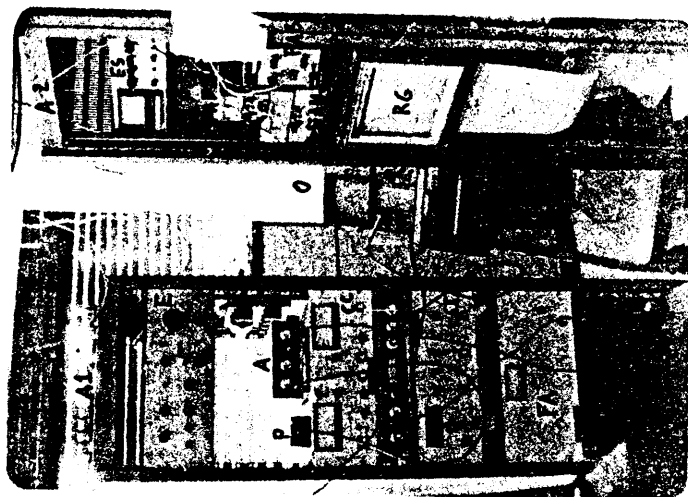
- ES - Electrómetro de estado sólido
- FAF - Fuente de alimentación del filamento
- FAM - Fuente de alimentación del motor del disco modulador
- FAB - Fuente de alimentación de la bombilla de la referencia
- RG - Registro gráfico (0-10 mV. Velocidad 1/2" por min.)

A3:

- SPM - Selector de puntos de medida del control de termopares
- CT - Control de los termopares
- CA - Fuente para el calentamiento del horno de álcali
- CE - Fuente para el calentamiento del horno de expansión hidrodinámica

O: Osciloscopio

44



FOTOGRAFIA 5

FOTOGRAFIA 6

DISCO GIRATORIO MODULADOR DE LOS HACES SUPERSONICOS.

Este disco va instalado en la cámara CII de la figura 1

ED - Eje de dispersión. En la figura se muestra la entrada del tornillo que sirve de eje al detector

CHS - Colimadores del haz supersónico

CHA - Colimador del haz de álcali

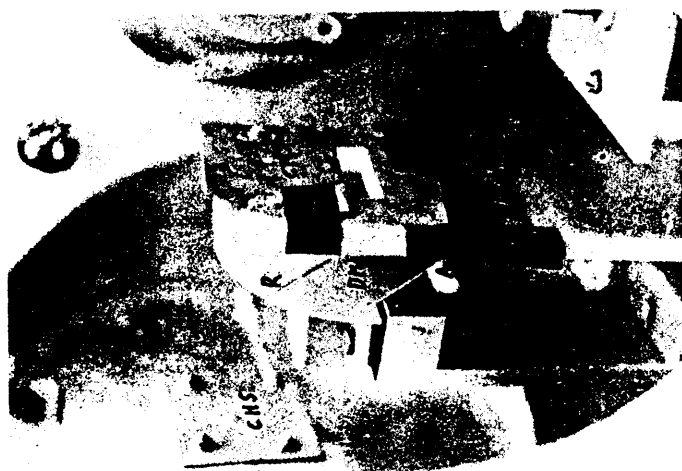
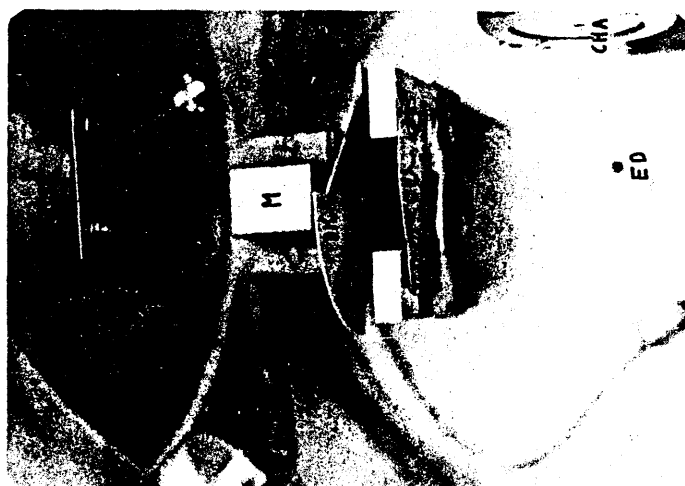
DM - Disco giratorio del modulador del haz supersónico

M - Motor del disco modulador (en realidad se ve la parte superior del soporte de este motor)

R - Ranura moduladora del haz supersónico en los experimentos de tiempo de vuelo

A - Abertura moduladora del haz supersónico en los experimentos de dispersión

116



FOTOGRAFIA 6

las más estrechas son para la referencia y las medidas de 'tiempo de vuelo' (ver más adelante); las más anchas para las medidas de intensidades y dispersión. El circuito de referencia es muy simple. Consta esencialmente de una lámpara ; que ilumina un fototransistor; el paso de la luz entre la lámpara y el foto - transistor es cortado periódicamente por el mismo disco que corta el haz. La frecuencia de giro puede seleccionarse para obtener una máxima relación señal-ruido.

La señal que proviene del sistema ionizador-cuadrupolo pasa a un preamplificador (mod. 427, Keithley Instruments), y de este a un amplificador de fase (Lock-in) (Autoloc mod. 840 Keithley Instruments) que la filtra a la frecuencia de referencia. De este amplificador de fase se saca la señal a un registro gráfico (mod. Speedomax W, Leed & Northrup. 0-10 mV, velocidad 0,5" por minuto).

2.5.- MEDIDAS DE DISTRIBUCIONES DE VELOCIDADES DE HACES SUPERSÓNICOS

Las distribuciones de velocidad de haces supersónicos se han medido mediante la técnica del "tiempo de vuelo" ¹⁹. Esta técnica consiste en medir el tiempo que las moléculas del haz tardan en recorrer una distancia determinada. Para ello, se corta el haz mediante las ranuras estrechas del disco modulador que se muestra en la fotogr. 6 y se mide el tiempo que tarda un pulso de moléculas así formado en alcanzar el detector. La distancia entre el disco modulador y el detector es conocida. El pulso de moléculas debe ser tan corto como sea posible, por tanto el disco debe girar a gran velocidad.

Un esquema del sistema de medida de distribución de velocidades de los haces supersónicos puede verse en la figura 7. El pulso de moléculas mencionado llega al detector formado por el sistema ionizador-cuadrupolo, y la señal de este detector se analiza mediante un eductor (promediador de señal, TDP-9 P.A.R.). La salida de la señal analizada se lleva al osciloscopio (mod. 5403, Tektronix), donde puede fotografiarse. Se obtiene así una distribución de tiempos de llegada, que se transforma en distribución de velocidades según se indica en el capítulo 3.

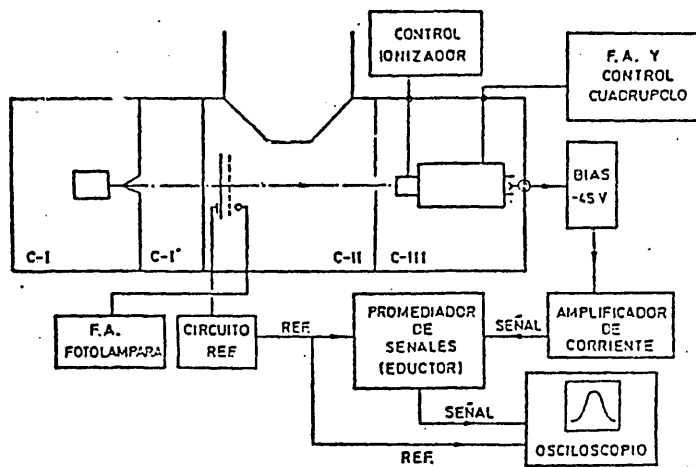


FIGURA 7

Disposición electrónica para la medida de distribuciones de velocidad de haces supersónicos.

2.6.- MEDIDAS DE DISPERSION REACTIVA DE HACES ATOMICO-MOLECULARES

Las medidas de dispersión reactiva se realizan mediante el detector de ionización superficial descrito en 2.4.a, que puede verse en la fotografía 4. Un esquema del montaje para la detección del producto dispersado se muestra en la figura 8.

Los haces de halogenuro de alquilo se modulan del mismo modo que para las medidas de densidad y de distribución de velocidades ya descritas; así, la señal de dispersión reactiva aparece también modulada y se analiza mediante el amplificador de fase ("Lock-in") mencionado en el apartado anterior.

El detector de ionización superficial es bastante menos sensible a los productos de la reacción (haluros de álcali) que a los álcalis, y la modulación de uno de los haces (y por tanto de los choques reactivos) se hace imprescindible.

Como ya se mencionó, el detector cubre una zona de 0 a 90° en el plano perpendicular al del cruce de los haces. Las coordenadas angulares del detector se muestran en la figura 9.

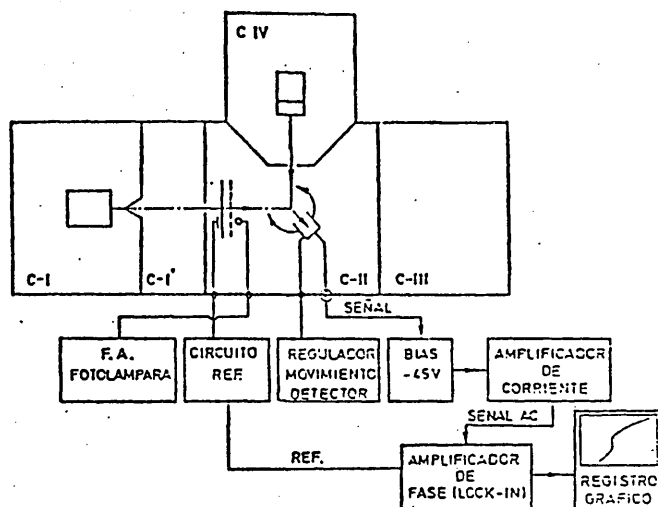
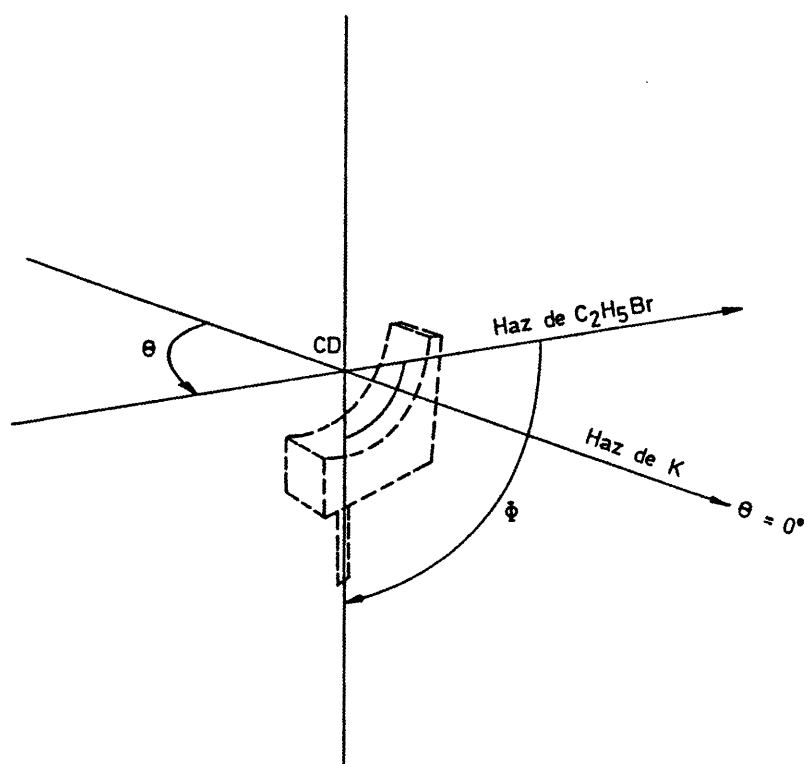


FIGURA 8

Disposición electrónica para la medida de distribuciones angulares de productos dispersados.

52



COORDENADAS ANGULARES DEL DETECTOR

FIGURA 9

2.7.- TIPOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS

A continuación se enumeran los distintos tipos de experimentos llevados a cabo.

1.- Medidas de divergencia (distribución angular en torno a la dirección de propagación) de los haces.

Estas medidas nos permiten conocer la verdadera geometría de los haces atómico-moleculares, y por tanto el volumen de colisión de los haces. Como ya se ha descrito, los haces se cruzan a 90° . El conocimiento de su divergencia permite determinar la anchura de la distribución de ángulos de colisión en torno a estos 90° .

2.- Medidas de variación de la intensidad del haz de álcali con la temperatura del filamento.

Mediante estas medidas se comprueba el buen funcionamiento del filamento para la detección del álcali (el filamento es de renio, y la ionización superficial de los álcalis sobre una superficie de renio en función de la temperatura de éste está bien estudiada^{94, 120}). Estas medidas nos permiten seleccionar la temperatura adecuada para nuestros experimentos. La temperatura del filamento se determina mediante un pirómetro óptico.

3.- Medidas de variación de la intensidad del haz de álcali con la temperatura del horno.

Estas medidas permiten comprobar el carácter efusivo del mencionado horno.

4.- Medidas de densidades relativas de los haces moleculares formados por mezclas de halogenuro de alquilo y gas transportador (He ó H_2).

El conocimiento de estas densidades relativas es necesario para la normalización de los resultados de los distintos experimentos de dispersión.

5.- Medidas de "tiempo de vuelo" de las moléculas de haluro de alquilo de los haces anteriores

Se realizan con el fin de determinar la distribución de velocidades de las moléculas mencionadas.

6.- Medidas de dispersión reactiva

Con ellas se obtiene la distribución angular del producto dispersado en el sistema de coordenadas del laboratorio. La combinación de estos resultados con los de los apartados anteriores permite la obtención de la función de excitación.

CAPITULO 3

CARACTERIZACION DE LOS HACES ATOMICO-MOLECULARES.
RESULTADOS DE LAS MEDIDAS. ANALISIS DE LOS MISMOS.

3.1.- CARACTERISTICAS DE LOS HACES EMPLEADOS

Los haces utilizados en los experimentos del presente trabajo son, como ya se ha indicado, de dos tipos: (a)- haces atómicos efusivos de potasio, (b)- haces moleculares supersónicos de bromuro de etilo, formados en una expansión hidrodinámica.

La diferencia entre el flujo efusivo y el flujo hidrodinámico está relacionada con el número de colisiones que sufren las moléculas al pasar de la fuente productora del haz a la cámara de vacío. El carácter hidrodinámico o efusivo de un flujo se determina mediante el número de Knudsen, Kn , que se define como:

$$Kn = \lambda/L \quad (1)$$

donde λ representa el recorrido libre medio y L la anchura del orificio por el que pasan las moléculas en su camino de la fuente a la cámara. De acuerdo con el valor de Kn , el flujo se denomina efusivo o molecular ($Kn > 3,0$), de transición ($3,0 > Kn > 0,1$), ó hidrodinámico ($Kn < 0,1$).

3.1.a.- Haces térmicos

En un flujo efusivo, las moléculas no sufren colisiones durante la salida de la fuente. En estas condiciones, el flujo de átomos a través del orificio de salida viene dado por:

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} A_s \quad (2)$$

donde n es la densidad de átomos en la fuente; \bar{v} su velocidad media, y A_s el área del orificio de salida.

La distribución de velocidades en la fuente es una distribución maxwelliana:

$$N(v)dv = k \frac{v^2}{\alpha^3} \exp\{-v^2/\alpha^2\} dv \quad (3)$$

donde k es una constante y α es la velocidad más probable, $(2RT/M)^{1/2}$.

Esta distribución maxwelliana, a la temperatura de la fuente, no se ve alterada por colisiones a la salida, como ya se ha indicado; no obstante, y dado

que la probabilidad de efusión a través de un orificio es proporcional a la velocidad de las moléculas, la distribución (de flujo) de velocidades será pues $vN(v)$,

es decir:

$$I(v)dv = k \frac{v^3}{\alpha^2} \exp \{ -v^2/\alpha^2 \} \quad (4)$$

Los haces de potasio empleados en nuestros experimentos se forman por co - limación en la dirección deseada de un flujo efusivo como el descrito.

3.1.b.- Haces supersónicos

Los haces supersónicos se originan en la expansión de un gas a través de un pequeño orificio a una zona de presión mucho más baja. Para que el haz molecular formado tenga carácter supersónico, es preciso que el flujo del gas a través del orificio sea un flujo hidrodinámico.

Una expansión hidrodinámica como la mencionada tiene la propiedad de "seleccionar" las velocidades de las moléculas en la dirección del flujo. Las moléculas cuyas velocidades estén orientadas en otra dirección, no saldrán del horno hasta que por choques con las paredes del orificio y con otras moléculas adquieran velocidad en la dirección adecuada. Esto altera fundamentalmente la distribución de velocidades que tenían las moléculas antes de la expansión (es decir, una distribución maxwelliana a la temperatura del horno). La relación entre la velocidad en la dirección de la expansión y la velocidad "al azar" restante de la distribución de velocidades anterior a la expansión, queda reflejada en el número de Mach:

$$M = \frac{v}{a} \quad (5)$$

donde v es la velocidad en la dirección de la expansión y a es la velocidad local del sonido. La velocidad del sonido en un gas es la velocidad con que se propagan en él las pequeñas perturbaciones de la presión que constituyen las ondas sonoras, y puede expresarse como:

$$a = (\gamma P / \rho)^{1/2} = (2kT/m)^{1/2} \quad (6)$$

donde γ es el coeficiente de calores específicos C_p/C_v , ρ la densidad, P la presión, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y m la masa de las partículas (en lo anterior se ha supuesto $PV = nRT$, lo cual es bastante cierto a las presiones y temperaturas a las que trabajamos). Como se puede ver en la expresión anterior, la velocidad del sonido a es una medida de la temperatura (ya que es proporcional a $T^{1/2}$), y por tanto de la energía cinética "al azar" de las moléculas. Cuanto mayor sea el número de Mach de un flujo hidrodinámico, más estrecha será la distribución de velocidades de las moléculas que lo componen. Se dice que un flujo es supersónico cuando su número de Mach es mayor que 1.

Una vez terminada la expansión a través del orificio y alcanzada la zona de presión muy baja, las colisiones entre las moléculas del gas se van haciendo cada vez más raras, hasta que cesan por completo. Al cesar las colisiones entre las moléculas del gas queda formado el haz molecular, y a partir de ese momento la distribución de velocidades no varía. El colimador cónico (skimmer), mencionado en la sección anterior, contribuye de modo decisivo a apartar las moléculas que no vayan en la dirección apropiada; si las colisiones entre las moléculas del gas no han desaparecido al alcanzarse este colimador, lo hacen a partir de él.

En un caso ideal, la expansión hidrodinámica puede suponerse isentrópica (adiabática y sin fricción); en estas condiciones la velocidad final alcanzada por el fluido vendría dada por¹⁸⁵:

$$v = \left\{ \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{kT_0}{m} \left[1 - \left(\frac{P_f}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \right\}^{1/2} \quad (7)$$

donde v es la velocidad final, γ el coeficiente de calores específicos, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta antes de la expansión, m la

masa molecular, P_f la presión después de la expansión. Si la presión final puede suponerse aproximadamente igual a cero, la expresión anterior se transforma en:

$$v = \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{kT_0}{m} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Las condiciones de nuestros experimentos permiten aplicar la última fórmula (al menos en algunos casos) para obtener la velocidad aproximada de nuestros haces. La fórmula (8) indica que la velocidad final alcanzada en la expansión es sensiblemente mayor que la velocidad media de una distribución maxwelliana a la temperatura T_0 .

La expresión (8) corresponde, no obstante, a una expansión total, caso ideal en el que todas las moléculas alcanzarían la velocidad máxima posible. En realidad, la expansión no es nunca tan perfecta y se obtiene una distribución de velocidades más o menos estrecha según la eficiencia de la expansión, en torno a un valor que se aproxima al dado por la ecuación anterior.

La distribución de velocidades de un haz supersónico viene dada por la fórmula ¹⁰⁶:

$$f(v) \propto (v/\alpha)^3 \exp\{ -(v-v_{mp})^2/\alpha^2 \} \quad (9)$$

donde v_{mp} es la velocidad más probable, $\alpha = (2/\gamma)^{1/2} v_{mp}/M$; γ es el cociente de capacidades caloríficas, y M el número de Mach.

La distribución de velocidades dada por (9) es mucho más estrecha que una maxwelliana a la temperatura del horno. Durante la expansión hidrodinámica, tanto la energía cinética "al azar" como la energía correspondiente a los grados internos de libertad de la molécula se transforman en energía translacional en la dirección de la expansión; este enfriamiento producido en la expansión puede dar lugar a la formación de dímeros, trímeros o agregados moleculares de orden superior unidos por fuerzas de Van der Waals. ^{69, 104}

Los haces supersónicos caracterizados por la distribución de velocidades

(9) proporcionan, además, intensidades entre cien y mil veces mayores que los haces térmicos cuya densidad en el orificio sea igual a la del haz supersónico al alcanzar el primer colimador^{9,65}

La expansión hidrodinámica de mezclas de gases mediante el sistema descrito, permite variar la velocidad dentro de unos límites amplios, ya que la energía translacional de las moléculas tras la expansión viene dada por la proporción de la mezcla. Mezclando cantidades relativamente pequeñas de una sustancia reactiva pesada (en nuestro caso haluros de alquilo) con diversas proporciones de un gas transportador ligero e inerte con respecto a la reacción que se desea estudiar (He, H₂. Técnica denominada "seeding")¹²⁰, pueden alcanzarse velocidades finales considerables.

Sustituyendo en la fórmula (8) m por \bar{m} , γ por $\bar{\gamma}$, donde \bar{m} y $\bar{\gamma}$ son la masa y cociente de capacidades caloríficas medio de la mezcla en cuestión, se obtiene:

$$v = \left(\frac{2\bar{\gamma}}{\bar{\gamma}-1} \frac{kT_0}{\bar{m}} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$\bar{\gamma}$ y \bar{m} se obtienen a partir de:

$$\bar{\gamma} = \frac{Q_1}{Q_1+Q_2} \gamma_1 + \frac{Q_2}{Q_1+Q_2} \gamma_2 \quad (11)$$

$$\bar{m} = \frac{Q_1}{Q_1+Q_2} m_1 + \frac{Q_2}{Q_1+Q_2} m_2 \quad (12)$$

donde Q_i , γ_i y m_i son el flujo, el cociente de capacidades caloríficas y la masa de la sustancia i . Puede suponerse aproximadamente¹²² que:

$$Q_i \propto P_i m_i^{-1/2} \quad (13)$$

donde P_i es la presión de la sustancia i en la mezcla. La fórmula (10) permite calcular de modo aproximado la velocidad final, es decir, la más probable, de las moléculas de una mezcla de gases tras una expansión hidrodinámica.

3.2.- MEDIDAS DE DIVERGENCIA DE LOS HACES

Las divergencias de ambos haces se midieron con el detector de ionización superficial que se muestra en la fotografía 4. Las condiciones de funcionamiento del horno de álcali para la producción de los haces de potasio empleados en este trabajo se muestran en la tabla II. Los experimentos realizados para seleccionar las mejores condiciones del filamento para la detección del potasio se describen en el apartado 3.3.a. Para la medida de esta divergencia se hizo girar el detector en torno a la dirección de máxima intensidad del haz. Esta intensidad es por definición la que marca los cero grados ($\theta = 0$) en nuestro sistema del Laboratorio (la señal del detector se lleva a un registro gráfico, según se indica en la figura 5). Los resultados de esta medida pueden verse en la figura 10. El eje de giro del detector pasa por el centro de dispersión, por lo cual los ángulos medidos a partir del giro del detector lo son respecto del mencionado centro de dispersión; la transformación de estos ángulos a los ángulos correspondientes a la divergencia referida al orificio de efusión (origen del haz) es inmediata a partir de simples consideraciones geométricas (véanse las dimensiones de la máquina en las figuras 1 y 2). En la figura 10 también se muestra la escala angular con respecto al origen del haz.

Para la medida de divergencia de los haces de haluros de alquilo se ha utilizado también el detector de ionización superficial. En general, estas sustancias no pueden detectarse por ionización superficial sobre un filamento incandescente de renio. No obstante, en experimentos de dispersión reactiva se había observado¹²⁰⁻¹²² (especialmente a elevadas energías de colisión) una señal intensa y de poca divergencia en la dirección de los haces de haluro de alquilo, producida indudablemente por éstos. Un estudio de este fenómeno¹²², denominado "ionización superficial cinética", demostró que la aparición de estas señales estaba relacionada con una contaminación del filamento de ionización superficial por parte del aceite de silicona utilizado en las bombas

TABLA II

CONDICIONES DE OPERACION DEL HORNO DE ALCALI

Temperatura del horno	300-320°C
Temperatura del tubo de salida	320-340°C
Temperatura de la carcasa	50°C
Resistencia del circuito de calentamiento del horno	60 Ω
Resistencia del circuito de calentamiento del conducto de salida	30 Ω
Voltaje de alimentación AC	25-75 V

difusoras de la máquina. Este fenómeno se observó en nuestra máquina con gran intensidad ¹²⁴ y gracias a él se llevaron a cabo las medidas de divergencia de estos haces. El resultado de uno de estos experimentos se muestra en la figura 10; del mismo modo que en el caso del haz de potasio se muestran dos escalas angulares, una de ellas referida al centro de dispersión y la otra al origen del haz.

Para evitar las perturbaciones en las señales de dispersión ocasionadas por esta "ionización superficial cinética" se substituyó el aceite de silicona de la bomba difusora de la cámara de dispersión por aceite "convalex".

Las medidas de divergencia de los haces con respecto a sus respectivos orígenes que aparecen en la figura 10, nos garantizan que la distribución de ángulos de choque es muy estrecha alrededor de los 90°, lo cual facilita mucho el cálculo de las energías de colisión, como se verá más adelante.

FIGURA 10

- Arriba

Divergencia (distribución angular) de los haces de potasio utilizados en los experimentos de este trabajo.

- Abajo

Divergencia de los haces supersónicos

CD = Escala referida al centro de dispersión. Corresponden a esta escala las medidas obtenidas directamente por el detector, que gira en torno al mencionado centro.

OH = Escala referida al origen del haz. Se obtiene a partir de las medidas de la escala CD, teniendo en cuenta la geometría de la máquina. Esta escala es la que define los ángulos de colisión.

85

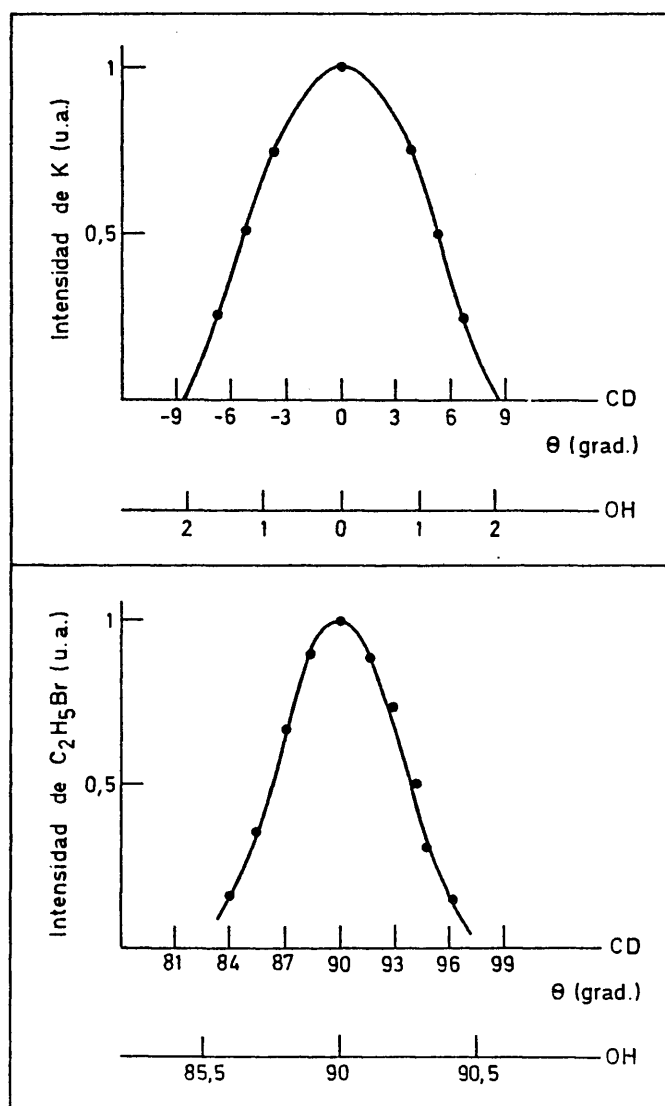


FIGURA 10

3.3.- MEDIDAS DE DENSIDAD DE LOS HACES

3.3.a.- Intensidad de los haces térmicos

Los haces efusivos producidos en el horno de la fotografía 2 se detectan según el esquema de la figura 5. Las condiciones de funcionamiento del horno de álcali durante estas medidas se dan en la tabla II. El detector de ionización superficial empleado se describió en el capítulo anterior. Con el fin de seleccionar las mejores condiciones de funcionamiento del detector, se realizaron medidas de intensidad de potasio en función de la corriente del filamento para una misma temperatura del horno de efusión. Los resultados de estas medidas pueden verse en la figura 11. Obsérvese que la intensidad de potasio presenta una brusca subida, un máximo y una caída lenta posterior, a medida que aumenta la corriente. Para expresar la eficiencia del detector en función de la temperatura del filamento de renio, se midió la temperatura de éste en función de la corriente de la fuente de alimentación, por medio de un pirómetro óptico. Los resultados se muestran también en la figura 11. La variación de la intensidad de potasio en función de la temperatura del filamento es característica; estas medidas nos permiten comparar con experimentos similares¹²⁰, gracias a lo cual se puede establecer el correcto funcionamiento de nuestro detector. Si no se observa la conducta indicada en la figura 11, el filamento no detecta bien. En la mayor parte de los casos, el funcionamiento incorrecto del detector se debe a contaminación de la superficie del filamento.

También se ha estudiado la variación de la intensidad de potasio en función de la temperatura del horno para una temperatura fija del filamento. Los resultados se muestran en la figura 12. Estas medidas se han comparado con el comportamiento que cabría esperar de un horno efusivo. El flujo de átomos a través del orificio de un horno efusivo viene dado por (2); tenemos pues

61

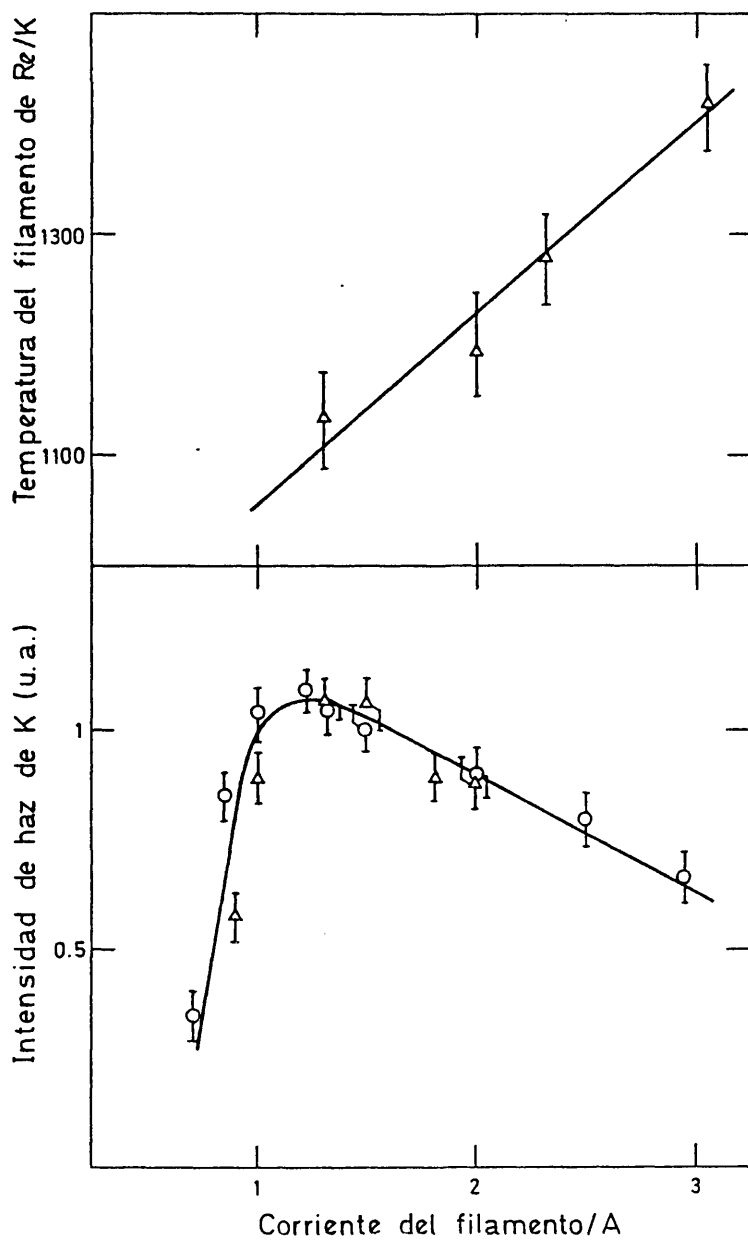


FIGURA 11

que el número de átomos que atraviesa el orificio de salida por segundo es proporcional a la densidad de átomos en el interior del horno y a la velocidad media de estos átomos, la cual es función de la temperatura. En las condiciones de efusión, el flujo de átomos hacia el exterior del horno debe ser lo suficientemente pequeño como para que no se alteren sustancialmente ni la densidad ni la distribución de velocidades (maxwelliana) de los átomos del interior del horno. Teniendo en cuenta que las presiones de potasio en nuestros experimentos son inferiores o iguales a 1 torr, es decir, muy bajas, podemos suponer que $n \propto P/T$ y $\bar{v} \propto T^{-1/2}$, de donde

$$N \propto \frac{P}{T} T^{-1/2} = P/T^{3/2} \quad (14)$$

donde N es el flujo de átomos, P la presión del potasio en el interior del horno (que vendrá dada por su presión de vapor a la temperatura del horno), y T la temperatura absoluta del horno. Puesto que las intensidades de potasio que se registran en el detector son proporcionales al flujo total de átomos, la comparación de las intensidades en función de la temperatura con la conducta $P/T^{3/2}$ nos da la medida del carácter realmente efusivo del horno empleado. Una representación de $P/T^{3/2}$ puede verse también en la figura 12. La concordancia entre el comportamiento observado y el esperado para un horno efusivo es muy buena.

Teniendo en cuenta las características geométricas del haz de álcali, así como la eficiencia del filamento de renio para la detección de potasio, podría estimarse el flujo de átomos en unidades absolutas (átomos/cm²s.); no obstante, esta estimación no es necesaria para los experimentos de este trabajo, en los cuales no se pretende la determinación de secciones absolutas de reacción, sino la medida de la variación relativa de esta sección con la energía del choque. Para variar la energía del choque, basta con variar la energía de uno de los haces; en nuestro caso se ha variado la energía de los

FIGURA 12

EVOLUCION DE LA INTENSIDAD DE POTASIO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DEL HORNO

- Los puntos corresponden a las medidas experimentales.
- La línea representa la conducta $P/T^{1/2}$, donde T es la temperatura absoluta del horno y P la presión de vapor del potasio a esa temperatura. Esta conducta es la que cabe esperar de un flujo de carácter efusivo (véase el texto).

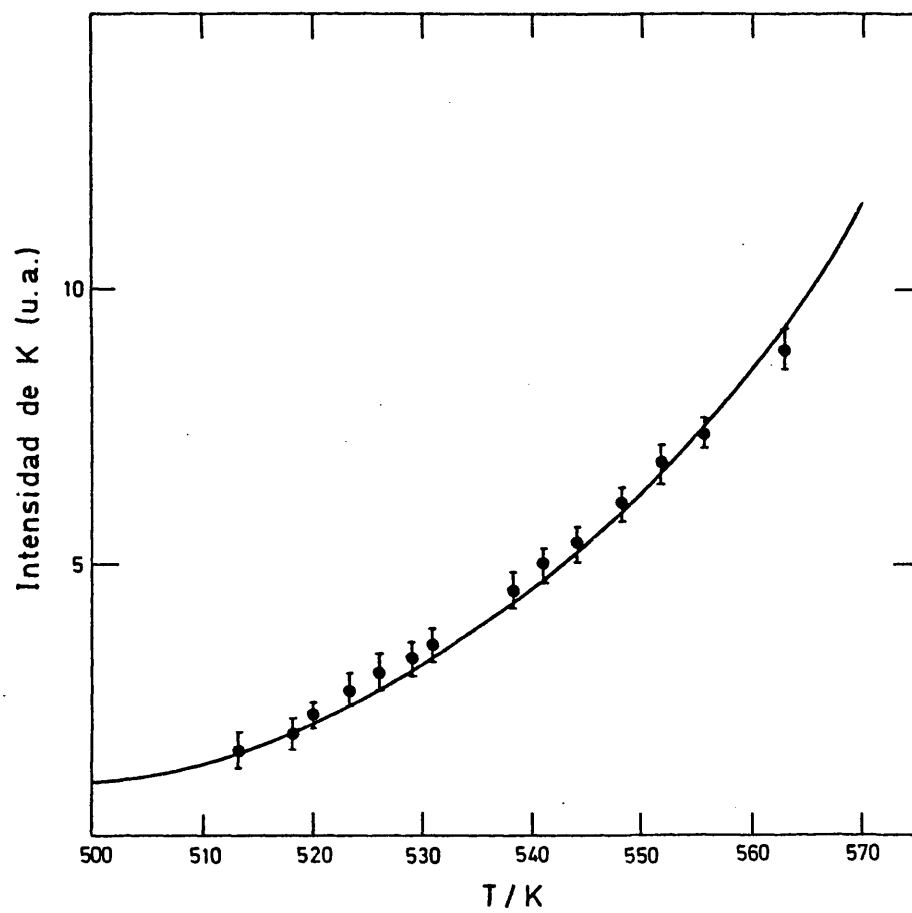


FIGURA 12

haces de haluro de alquilo y se ha mantenido constante la del haz de potasio (manteniendo el horno a una temperatura fija). Para comprobar que la intensidad de potasio se mantiene constante a lo largo de cada experimento se toman, a intervalos de tiempo, medidas a $\theta = 0^\circ$.

3.3.b.- Densidades de haces supersónicos

En el apartado 2.4.b y en la figura 6 se describió el montaje experimental necesario para la detección de los haces supersónicos.

En la tabla III se dan condiciones típicas de operación del sistema ionizador-espectrómetro utilizadas en la medida de intensidades de haces de C_2H_5Br . Estas condiciones son solo aproximadas; las condiciones óptimas de detección pueden variar ligeramente de un día a otro.

Mediante el sistema descrito se midieron las densidades relativas de haces moleculares formados por mezclas de BrC_2H_5/He y BrC_2H_5/H_2 . Las medidas se llevaron a cabo fijando la presión de BrC_2H_5 en el manómetro de la línea de inyección de gases alrededor de 30 torr y variando las cantidades de He y H_2 . Haces de aproximadamente 30 torr de BrC_2H_5 son los que se han utilizado en los experimentos de dispersión reactiva.

Los resultados de estas medidas se muestran en la figura 13; en ella se han representado los puntos obtenidos en todos los experimentos realizados, y las diversas series de puntos se han puesto a escala unas con otras.

Puede observarse que la intensidad de los haces de BrC_2H_5 /gas ligero aumenta inicialmente al aumentar la proporción de gas transportador (para una cantidad fija de BrC_2H_5). Este fenómeno se debe a las características de la expansión hidrodinámica, que tiende a concentrar en el centro del haz el com-

ponente más pesado ^{125,177}.

A partir de una cierta cantidad de gas transportador se observa, sin embargo, un descenso en la intensidad más lento que la anterior subida, debido a la atenuación del haz ocasionada por el aumento de la presión en la cámara I de la figura 1, que se produce al irse incrementando la presión total de las sustancias a expandir en el horno. Normalmente, la atenuación comienza al alcanzarse en la cámara I presiones mayores de 5×10^{-4} torr.

Se buscaron también señales correspondientes a dímeros $(C_2H_5Br)_2$, que podrían haberse formado en la expansión hidrodinámica, pero no se encontraron.

TABLA III

CONDICIONES TÍPICAS DE OPERACION PARA EL IONIZADOR Y EL ESPECTROMETRO DE MASAS CUADRUPOLO EN LA MEDIDA DE INTENSIDADES Y DE DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD DE HACES DE BROMURO DE ETILO.

Ionizador y óptica de iones

	<u>DDV*</u>	<u>Intensidades</u>
Energía de los electrones	50 eV	32 eV
Corriente de emisión	5 mA	2,025 mA
Energía de los iones	426 V	46,5 V
Extractor	61,7 V	50,5 V
Lente 1	-370 V	-373,2 V
Lente 2	+43,6 V	+18,1 V
Lente 3	-368 V	-358,8 V

Cuadruipo

	<u>DDV* e Intensidades</u>
Oscilador	Variable
Zona de frecuencias (Frequency Range)	3
Posición del selector	17,32 (1,25 MHz)
Cal. Masas altas (High Cal.)	7,8
Cal. Masas bajas (Low Cal.)	5,0
Selección manual de masas	5,95
Resolución	5,0
ΔM	0

	<u>DDV*</u>	<u>Intensidades</u>
Ganancia del preamplificador	10^9 V/A	10^9 V/A
Frecuencia del modulador	200 Hz	40-90 Hz

* Medida de distribuciones de velocidades

FIGURA 13

Densidades de haces supersónicos en función de la proporción de gas transportador.

- Los círculos corresponden a los distintos experimentos realizados con He como gas transportador
- Los triángulos corresponden a H_2

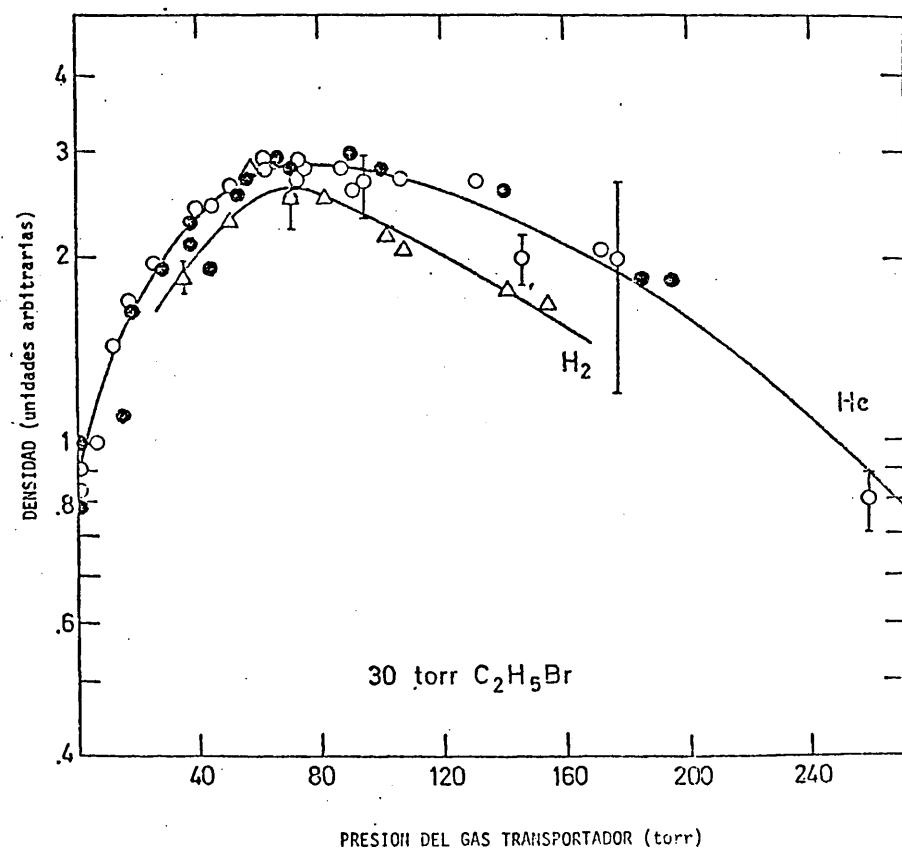


FIGURA 13

3.4.- DISTRIBUCIONES DE VELOCIDADES DE LOS HACES SUPERSONICOS

Para llevar a cabo estas medidas se utiliza la técnica del "tiempo de vuelo" descrita en el apartado 2.5. En la figura 7 se muestra un esquema de la disposición de los aparatos para la realización de las medidas de tiempo de vuelo. En la tabla III se dan las condiciones de operación del sistema.

Mediante esta técnica se obtiene una distribución de "tiempos de llegada" de las moléculas al detector, que es preciso transformar en una distribución de velocidades, para lo cual tendremos en cuenta que:

$$g(t) = f(v) \left| \frac{dv}{dt} \right| \quad (15)$$

donde $g(t)dt$ es el número de moléculas que llegan al detector entre t y $t+dt$; $f(v)dv$ es el número de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v+dv$; $\left| \frac{dv}{dt} \right|$ es el jacobiano de la transformación.

La distribución de tiempos de llegada puede estar afectada por un error debido a una desalineación entre el corte del haz y el envío de la referencia. Para corregir este posible desfase, se mide el pico de la distribución de tiempos de llegada para varias frecuencias y en ambos giros del motor; a través de estos puntos se trazan dos rectas que, extrapoladas a frecuencia infinita, deben coincidir en un punto que es el verdadero tiempo de llegada. Conocida la frecuencia de referencia y el sentido de giro del motor, puede calcularse el desfase de una medida cualquiera. Las medidas encaminadas a descontar el desfase se llevaron a cabo con haces de N_2 y de argon. Una representación de medidas de este tipo, llevadas a cabo con un haz de Ar, se muestra en la figura 14.

Una vez descontado el desfase entre la referencia y el paso del haz, quedan aún otros efectos que distorsionan la distribución de tiempos de llegada. Uno de ellos es debido al tiempo finito de apertura del disco rotatorio y a la anchura efectiva del haz al llegar a él, que hacen que el pulso

de moléculas no sea el correspondiente a un solo instante, sino a un pequeño intervalo de tiempo. Este efecto ensancha la distribución de tiempos de llegada y desplaza el máximo a valores de t mayores¹⁸. Así pues, la distribución de tiempos de llegada se ve afectada por la llamada "función de apertura" $A(t)$, que depende, como se ha indicado, de la anchura efectiva del haz al llegar al disco rotatorio, de la forma y anchura de la ranura y de la velocidad de giro del disco.

Para un haz colimado mediante un orificio circular y un disco modulador de ranuras rectangulares, como es nuestro caso, se tiene¹⁸:

$$A(t) = \cos\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \quad (16)$$

τ es el tiempo de apertura de la ranura, y viene dado por:

$$\tau = (d + s)/2\pi r\omega \quad (17)$$

donde d es el diámetro efectivo del haz al llegar al disco, s es la anchura de la ranura, r la distancia desde el centro del disco al centro del haz y ω la velocidad angular de giro del disco en hercios.

La distribución observada de tiempos de llegada $G(t)$, está relacionada con la verdadera, $g(t)$, y con la función de apertura $A(t)$, mediante:

$$G(t) = \int_{t-0.5\tau}^{t+0.5\tau} g(\xi) A(\xi-t) d\xi \quad (18)$$

Además de la distorsión debida a la función de apertura, es preciso tener en cuenta el tiempo que los iones formados en el detector tardan en recorrer la trayectoria interna de éste. Este tiempo viene dado por¹⁸:

$$t_{i\acute{o}n} = 0,7199 L_+ (m/2E)^{1/2} \quad (19)$$

donde $t_{i\acute{o}n}$ es el "tiempo de vuelo" de los iones en microsegundos, L_+ la distancia entre el ionizador y el "colector de Faraday" del detector (es decir,

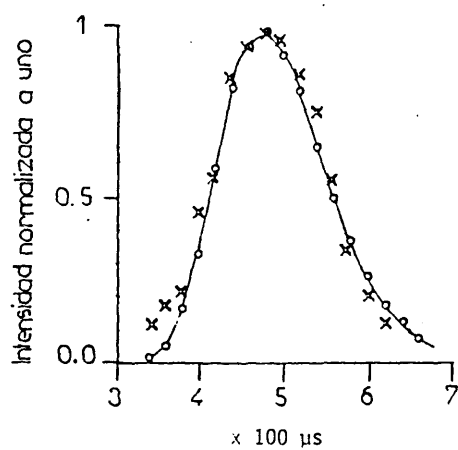
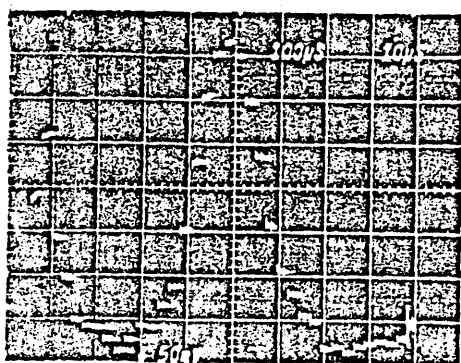
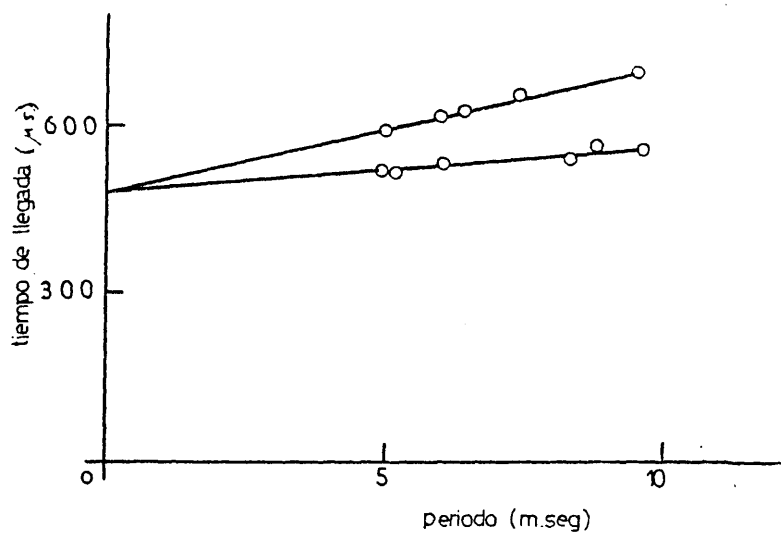
FIGURA 14

- Arriba:

Gráficas utilizadas para corregir la desalineación entre el haz y la fotocélula de referencia. En la escala de abscisas se ha representado el inverso de la frecuencia de giro del disco modulador. Los puntos representan el pico de la distribución de tiempos de llegada de un haz de argon para cada frecuencia de giro. Cada una de las series de puntos corresponde a un sentido de giro del motor. Ambas convergen en el mismo valor o frecuencia infinita de giro.

- Abajo:

Medida de distribución de velocidades de haces supersónicos. La fotografía se ha tomado de la pantalla del osciloscopio, y representa la distribución de tiempos de llegada de las moléculas, más la distorsión introducida por el sistema de medida. A la derecha se muestra un ajuste teórico de estos puntos experimentales, realizado utilizando el programa "Fortran" DDV 1 mencionado en el texto (véase el Apéndice I). Este programa tiene en cuenta la perturbación introducida por el sistema de medida, y permite obtener los dos parámetros v_{mp} y M de la distribución de velocidades (9). En este caso, la "distancia de vuelo" fué de 28 cm., y los parámetros obtenidos fueron: $M=5,5$ y $v_{mp}=5,639 \times 10^4$ cm/s.



L = 28 cm

Tiempo de Llegada

x = puntos experimentales

o = puntos teóricos ajustados

FIGURA 14

el recorrido de los iones), m es la masa del ión en gramos por mol y E es la energía cinética media de los iones en electrón-voltios (esta E se selecciona a voluntad en el control del ionizador).

Así mismo, existe una distorsión en la distribución de tiempos de llegada debida al tiempo de respuesta electrónico de los aparatos que forman el sistema de detección. El efecto de esta distorsión puede manifestarse en un ligero desplazamiento de pico de $g(t)$, y, sobre todo, en un ensanchamiento hacia la zona de tiempos mayores. Este efecto no es de gran importancia y no se ha tenido en cuenta. Los dos efectos anteriores han sido corregidos mediante un programa "fortran" (DDV 1) (véase Apéndice I), que simula distintas distribuciones $g(t)$ hasta obtener una $G(t)$ que coincida con la experimental; el programa proporciona los parámetros v_{mp} (velocidad más probable) y M (número de Mach) de la distribución de velocidades $f(v)$ (véase el apartado 3.1. b) correspondientes a la $g(t)$ elegida.

En la figura 14 se muestra una fotografía del osciloscopio, en la que se recoge una distribución de tiempos de llegada de un haz de argón; también se compara en esta figura la distribución experimental con la obtenida mediante el programa DDV 1.

Mediante el sistema descrito se han medido las distribuciones de velocidad de una serie de haces supersónicos.

En las fotografías 7 y 8 se muestran las distribuciones de tiempos de llegada de las moléculas de C_2H_5Br correspondientes a distintos haces supersónicos formados en la expansión de mezclas C_2H_5Br /gas transportador. Puede observarse que el tiempo de llegada de las moléculas va siendo menor a medida que aumenta la proporción de gas transportador ligero.

En la figura 15 se representa la velocidad más probable de las moléculas de C_2H_5Br frente a la fracción molar de C_2H_5Br en las mezclas mencionadas.

También se representa, mediante línea de trazos, en la figura 15 la va-

FOTOGRAFÍAS 7 Y 8

SEÑALES OBTENIDAS DIRECTAMENTE EN LA PANTALLA DEL OSCILOSCOPIO, CORRESPONDIENTES A DISTRIBUCIONES DE TIEMPOS DE LLEGADA DE HACES MOLECULARES FORMADOS EN LA EXPANSION DE DIVERSAS MEZCLAS C_2H_5Br/He

Fotografía 7

-Arriba

Fracción molar de C_2H_5Br en la mezcla. 0'47

-Abajo

Fracción molar de C_2H_5Br en la mezcla. 0'35

Fotografía 8

-Arriba

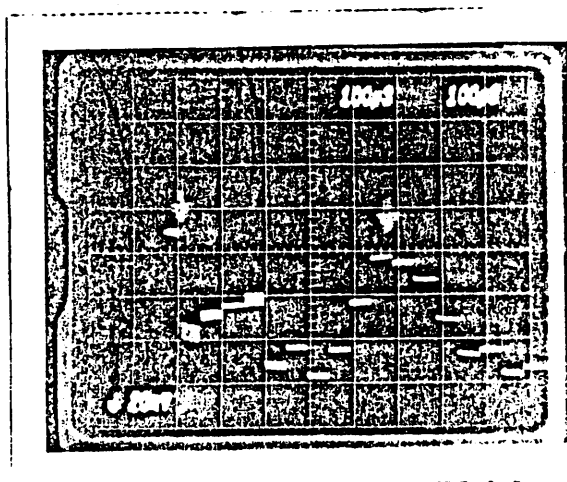
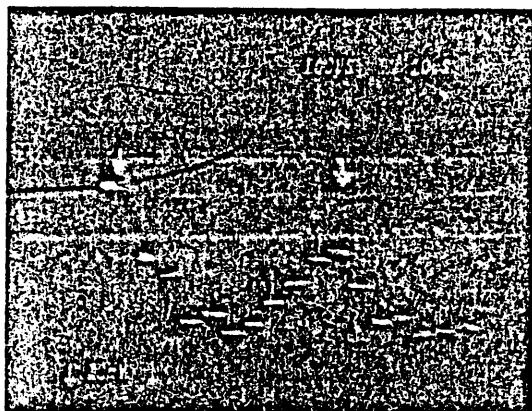
Fracción molar de C_2H_5Br en la mezcla. 0'28

-Abajo

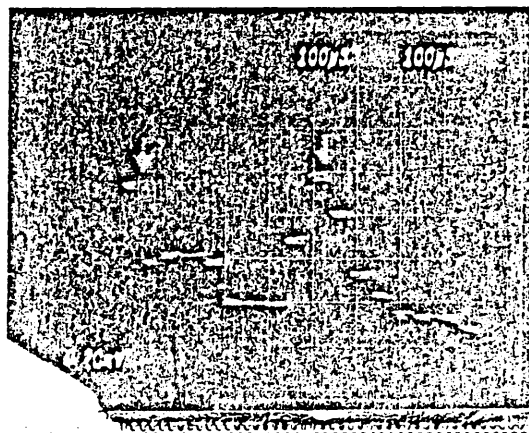
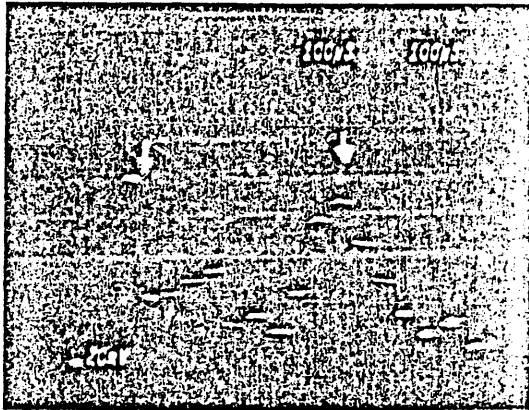
Fracción molar de C_2H_5Br en la mezcla. 0'22

Todas las fotografías están tomadas en las mismas condiciones experimentales (i.e., la misma "distancia de vuelo", la misma velocidad de giro y el mismo sentido de giro del motor). Las flechas marcan el origen de tiempos y la posición del pico de la distribución de tiempos de llegada. Obsérvese cómo este último se acerca al origen de tiempos al aumentar la proporción de He.

82



FOTOGRAFIA 7



FOTOGRAFIA 8

FIGURA 15

VELOCIDAD MAS PROBABLE (v_{mp}) DE LAS MOLECULAS DE C_2H_5Br EN HACES SUPERSONICOS
FRETE A LA FRACCION MOLAR C_2H_5Br /GAS TRANSPORTADOR

Los círculos corresponden a He; los cuadrados a H_2 .

Las medidas se realizaron a una temperatura de $114^\circ C$ en el horno de expansión hidrodinámica.

Las líneas de trazos corresponden a las velocidades obtenidas mediante la ecuación (10) (véase el texto).

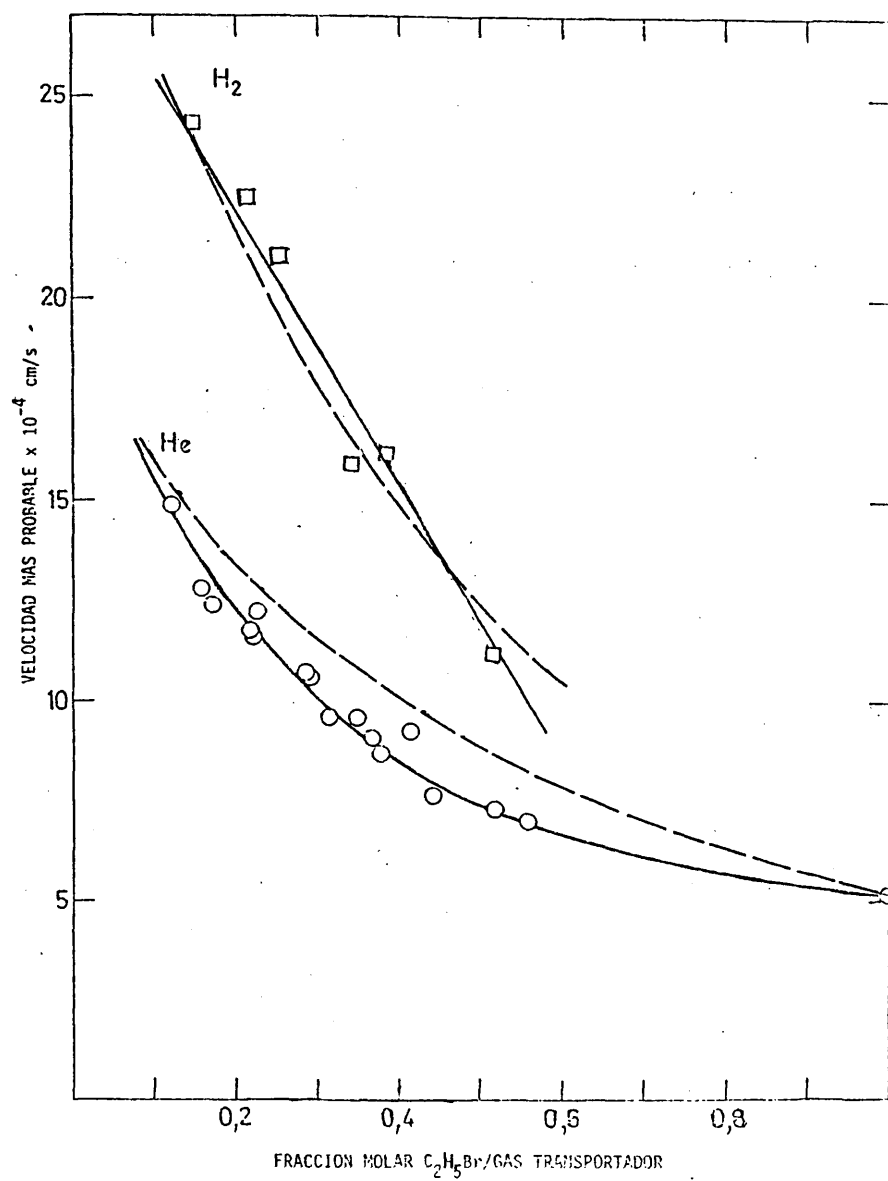


FIGURA 15

riación de la velocidad más probable del C_2H_5Br frente a la fracción molar obtenida a partir de la fórmula (10). Como puede verse, esta fórmula se cumple bastante bien para grandes velocidades finales del C_2H_5Br , es decir, para grandes cantidades de gas transportador ligero, ya que las medidas se llevaron a cabo fijando la presión del haluro de alquilo. En estas condiciones, el número de colisiones es mayor; esto favorece las transferencias de energía interna y energía cinética "al azar" a energía cinética en la dirección del haz (véase el apartado 3.1.b), con lo cual la distribución de velocidades se estrecha y se concentra en torno a un valor más probable que tiende al predicho por la mencionada ecuación, correspondiente a una expansión completa.

Para velocidades más pequeñas (i.e., fracciones molares de C_2H_5Br mayores) existe menor cantidad de gas transportador, y en consecuencia menor presión en el horno de expansión hidrodinámica, con lo que la expansión no es completa y la velocidad final alcanzada es algo menor que la obtenida a partir de la ecuación (10).

3.5.- DISTRIBUCION DE ENERGIAS DE COLISION

Para obtener la distribución de energía en las colisiones hay que tener en cuenta la distribución de velocidades de cada haz y la distribución angular de los haces en el volumen de colisión. Este problema fué resuelto por primera vez por Datz et al.¹⁸⁷ para el caso de dos haces térmicos. Gupta et al.¹⁹⁰ generalizan estos resultados para el caso de dos haces supersónicos. Utilizando la misma notación, nosotros aplicamos el mismo método a la obtención de las distribuciones de energía de colisión en el caso del choque de un haz térmico con uno supersónico (que es un caso particular del anterior).

La distribución de velocidades de un haz supersónico viene dada por (9) y la de un haz térmico por (4), según se muestra en el apartado 3.1.

Llamaremos v_1 a las velocidades de las moléculas en el haz supersónico y v_2 a las del haz térmico. Con esta notación, las expresiones (9) y (3) se transforman respectivamente en:

$$P(v_1/\alpha_1, v_{mp}) \propto (v_1/\alpha_1)^3 \exp\{-(v_1 - v_{mp})^2/\alpha_1^2\} \quad (20)$$

y en:

$$P(v_2/\alpha_2) \propto (v_2/\alpha_2)^3 \exp\{-v_2^2/\alpha_2^2\} \quad (21)$$

donde el parámetro α_1 es una medida de la anchura del haz supersónico y está relacionada con el número de Mach alcanzado en la expansión hidrodinámica, según se vió en el apartado 3.1., v_{mp} es la velocidad más probable del haz supersónico y α_2 es la velocidad más probable del haz térmico.

La magnitud de las velocidades v_1 y v_2 y el ángulo que forman, γ , definen la magnitud de la velocidad relativa v_r y el ángulo Ψ que ésta forma con v_1 (véase la figura 16). Las relaciones entre estas magnitudes vienen expresadas por:

$$v_1 = v_r \sin(\gamma + \Psi) \sin \gamma \quad (22)$$

$$v_2 = v_r \sin \Psi / \sin \gamma \quad (23)$$

La distribución de probabilidad para una velocidad de colisión v_r a un ángulo γ es ^{140,187}

$$P(v_r, \gamma) dv_r \propto \int_0^{\pi - \gamma} v_r \frac{P(v_1/v_{mp}, \alpha_1)}{v_1} \frac{P(v_2/\alpha_2)}{v_2} J d\Psi dv_r \quad (24)$$

donde $J = v_r / \sin \Psi$ es el jacobiano de la transformación.

La integración se extiende a todos los ángulos Ψ que forme el vector v_r con el v_1 . Sustituyendo (22) y (23) en (24) se obtiene:

$$P(v_r, \gamma) dv_r \propto \int_0^{\pi - \gamma} \frac{v_r^6}{\sin^3 \gamma} \sin^2 \Psi \sin^2(\gamma + \Psi) \exp \left(- \left(\frac{\sin(\gamma + \Psi)}{\sin \gamma} \frac{v_r}{\alpha_1} - \frac{v_{mp}}{\alpha_1} \right)^2 - \left(\frac{\sin \Psi}{\sin \gamma} \frac{v_r}{\alpha_2} \right)^2 \right) d\Psi dv_r \quad (25)$$

Integrando a todos los ángulos de colisión:

$$P(v_r) dv_r = \int_{\gamma_{min}}^{\gamma_{max}} A(\gamma) P(v_r, \gamma) d\gamma dv_r \quad (26)$$

donde $A(\gamma)$ representa la distribución de ángulos de colisión.

En nuestro caso, la función $A(\gamma)$ es muy estrecha (véanse las divergencias de los haces con respecto a sus orígenes en la figura 10), por lo cual es una buena aproximación el suponer que las moléculas chocan a 90° y que la anchura de la distribución de energía se debe a las anchuras de las respectivas distribuciones de velocidades. Haciendo esta suposición, y tras las adecuadas transformaciones trigonométricas, la expresión (26) conduce a:

$$P(v_r)dv_r \propto \int_0^\pi v_r^6 \left(\frac{\sin 2\Psi}{2}\right)^2 \exp - \left\{ \left(\frac{v_r}{\alpha_1} \cos \Psi - \frac{v_{mp}}{\alpha_1}\right)^2 + \left(\frac{v_r \sin \Psi}{\alpha_2}\right)^2 \right\} d\Psi \quad (27)$$

La distribución de energías de colisión se obtiene a partir de la distribución de velocidades relativas, dividiendo en cada punto la función de distribución de velocidades por la velocidad relativa:

$$P(E) \propto \frac{P(v_r)}{v_r} \quad (28)$$

Los experimentos descritos a lo largo de este capítulo nos permiten conocer la función de distribución $P(v_r)$, y, en consecuencia, la distribución de energías de colisión. En efecto, las medidas de divergencias de los haces (véase la figura 10) nos han permitido comprobar que la suposición de que la distribución de ángulos de choque es muy estrecha en torno a los 90° (lo cual justifica la aproximación que implica el paso de (26) a (27), según se acaba de indicar).

Las medidas de intensidad de potasio en función de la temperatura del horno demuestran el carácter efusivo del haz y justifican por tanto el empleo de la distribución maxwelliana de velocidades dada en (4) y (21).

Las distribuciones de "tiempos de llegada" de las moléculas de los haces supersónicos (véanse figura 14 y fotografías 7 y 8) medidas mediante la técnica del "tiempo de vuelo" nos han permitido obtener los parámetros de las distribuciones de velocidad de éstos, dadas por (9) y (20).

A partir de estos datos, y mediante la integración numérica de (27), se han obtenido las distribuciones de energía de colisión correspondientes a nuestros experimentos de colisión reactiva. En la tabla IV se muestran las condiciones de nuestros haces, su velocidad relativa media y la energía translacional media de colisión de los diferentes experimentos. En la figura 16 pueden verse las distribuciones de energía del choque para algunos casos escogidos como ejemplo y que cubren toda la zona estudiada.

FIGURA 16

- Arriba

Velocidades y ángulos relevantes en el estudio de la distribución de energías de colisión.

v_1 es la velocidad del haz supersónico; v_2 la del haz térmico, y v_r la velocidad relativa del choque.

El ángulo γ , ángulo de colisión entre las moléculas del haz supersónico y los átomos del haz térmico, tiene en nuestros experimentos un valor aproximadamente constante de 90° (véase el texto).

- Abajo

Distribuciones de energía de colisión correspondientes a la zona estudiada en nuestros experimentos.

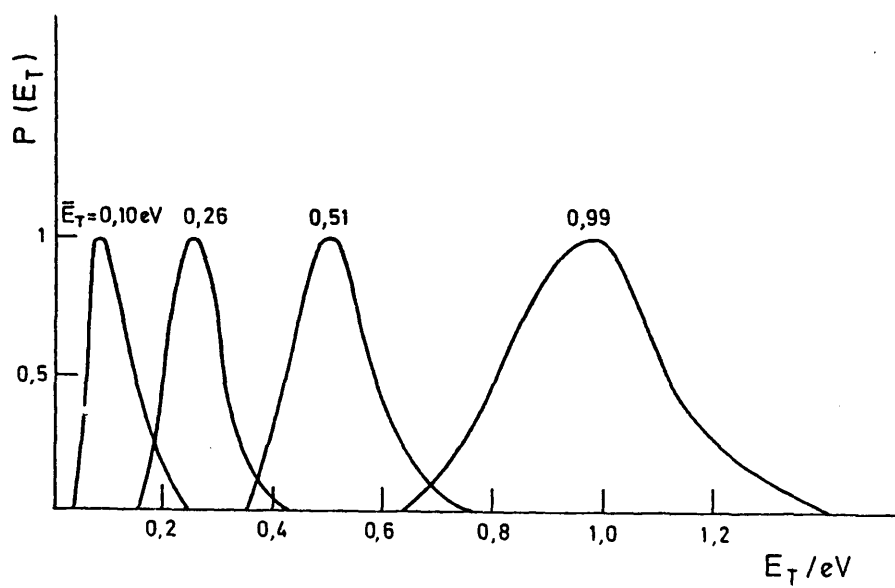
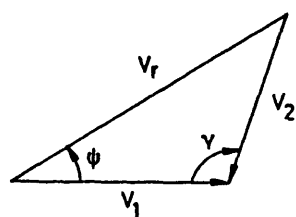


FIGURA 16

TABLA IV

VELOCIDADES Y ENERGÍAS MEDIAS DE LOS HACES EMPLEADOS EN LOS EXPERIMENTOS DE DISPERSION REACTIVA.

HAZ	MEZCLA(#)	T(°C)(+)	$v_1 \times 10^{-4}(\$)$	$\bar{v}_r \times 10^{-4}(\&)$	$\bar{E}_T(\S)$
1	29+12	127	6'20	8'40	0'10
2	31+11	319	7'54	9'45	0'13
3	30+36	114	8'00	9'80	0'14
4	29+51	119	9'00	10'64	0'18
5	30+70	114	10'10	11'65	0'21
6	30+49	312	10'60	12'03	0'22
7	29+97	119	11'70	13'10	0'26
8*	29+30	114	12'00	13'40	0'27
9	10+40	114	12'40	13'70	0'29
10	30+138	143	13'80	15'10	0'34
11	31+95	325	13'80	15'10	0'34
12	10+64	114	14'40	15'70	0'37
13	10+84	114	15'40	16'60	0'41
14	31+176	310	17'00	18'10	0'50
15*	30+56	114	17'30	18'50	0'51
16*	29+128	114	23'70	25'70	0'92
17*	30+150	114	24'40	26'40	0'99

La velocidad media del haz de potasio es $\bar{v}_K \sim 5'70 \times 10^4$ cm/s para todos los experimentos

(#) En esta columna se indica la presión del C_2H_5Br más la del gas transportador en torr. En los haces con asterisco el gas transportador es H_2 , en los restantes He.

(+) Temperatura del horno de expansión hidrodinámica

(\\$) Velocidad más probable del C_2H_5Br , en cm/s.

(\&) Velocidad relativa media de la colisión, en cm/s.

(\S) energía translacional media de la colisión, en eV.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y ANALISIS DE LA DISPERSION REACTIVA

DEL SISTEMA: $K + C_2H_5Br \rightarrow BrK + C_2H_5$

4.1.- CINEMATICA DE LA REACCION

A partir de las distribuciones de velocidad de cada uno de los haces que van a chocar, puede obtenerse la velocidad relativa media del choque, \bar{v}_r . Teniendo en cuenta que la energía translacional media de colisión viene dada por:

$$\bar{E}_T = \frac{1}{2} \mu \bar{v}_r^2 \quad (29)$$

se han llevado a cabo cálculos exactos de \bar{E}_T utilizando la distribución de energías de colisión obtenida en el apartado 3.5.

Teniendo en cuenta que los haces se cruzan a 90° , se puede obtener la velocidad media aproximada de la colisión mediante:

$$\bar{v}_r \approx (v_1^2 + v_2^2)^{1/2} \quad (30)$$

donde v_1 y v_2 son la velocidad más probable del haz de expansión hidrodinámica y la velocidad media del haz térmico, respectivamente. Con este valor de \bar{v}_r puede obtenerse un valor aproximado (nominal) de la energía de colisión:

$$\bar{E}_T = \frac{1}{2} \mu \bar{v}_r^2 \quad (31)$$

La energía translacional de los productos depende obviamente de la dinámica detallada de la reacción, y no se puede calcular "a priori" sin conocer el mecanismo íntimo; no obstante, puede conocerse la energía translacional máxima que pueden tener si se conoce la exotermicidad de la reacción. La "exotermicidad" de una colisión se define como:

$$Q = E_T' - E_T \quad (32)$$

donde E_T y E_T' son las energías translacionales relativas antes y después de

la colisión. Si tenemos en cuenta la conservación de la energía en una colisión:

$$E_T + E_I + \Delta D_0 = E_T' + E_I' \quad (33)$$

donde E_T y E_I' son las energías internas antes y después de la colisión y ΔD_0 es la diferencia de energías de disociación entre el enlace formado y el enlace roto (esta diferencia de energías de disociación debe entenderse referida al nivel cero de los respectivos pozos de potencial; ΔD_0 es, por tanto, la exotermicidad de la reacción).

La máxima exotermicidad de colisión, Q_{\max} , es la que corresponde a $E_I' = 0$, es decir, toda la energía después del choque se va en traslación. A partir de (32) y (33) tenemos:

$$Q_{\max} = \Delta D_0 + E_I \quad (34)$$

La energía interna E_I de los reactivos es la correspondiente a las moléculas C_2H_5Br .

El valor de esta energía interna es difícil de estimar con exactitud, debido a la relajación de los grados internos de libertad que se produce en la expansión hidrodinámica. En cualquier caso, tiene que ser menor que la E_I de la sustancia antes de la expansión hidrodinámica. Una evaluación razonable (basada en la estimación realizada para el sistema $K + CH_3I$ en condiciones experimentales análogas a las nuestras¹²¹) nos da, tras la expansión hidrodinámica, una temperatura vibracional $T_v \approx 300$ K y una temperatura rotacional $T_r \approx 100$ K, las cuales nos conducen a un valor $E_I \approx 0,02$ eV.

Estos valores corresponden a una temperatura del horno de expansión $T_0 \approx 387$ K. Para las medidas realizadas a temperatura más alta ($T_0 \approx 588$ K) la E_I es algo más alta. En ambos casos representa, sin embargo, una fracción

muy pequeña de Q_{\max} .

La diferencia de energías de disociación D_o es¹⁸⁸ :

$$D_o(K-Br) - D_o(C_2H_5-Br) = 3,93 - 2,94 = 0,99 \text{ eV} \quad (35)$$

La "exotermicidad" máxima de colisión valdrá pues:

$$Q_{\max} = 0,99 + 0,02 = 1,01 \text{ eV} \quad (36)$$

La máxima energía translacional que pueden tener los productos está relacionada con los ángulos posibles de dispersión.

Para visualizar esto fácilmente, son útiles los diagramas de Newton correspondientes a cada energía de colisión. Un diagrama de Newton es un diagrama vectorial de las velocidades de todas las partículas presentes antes y después de la colisión^{12, 94}. Un esquema típico de uno de estos diagramas se muestra en la figura 17; en él se explica el significado de los distintos vectores. En las figuras 18 a 21 pueden verse los diagramas de Newton correspondientes a las energías de colisión estudiadas. Como puede observarse, la dispersión reactiva del BrK queda confinada por condiciones cinemáticas (conservación de la energía y del momento lineal) a una zona de ángulos θ . Esta zona se estrecha al aumentar la energía cinética del choque.

FIGURA 17

DIAGRAMA DE NEWTON (O TRIANGULO CINEMATICO) MODELO PARA EL CHOQUE REACTIVO
 $K + C_2H_5Br$ EN EL PLANO DE CRUCE DE LOS HACES.

- v_K y $v_{C_2H_5Br}$ representan las velocidades del potasio y el C_2H_5Br en el sistema del laboratorio
- v_{CM} representa la velocidad del centro de masas
- v'_{KBr} y w'_{KBr} representan la velocidad del producto KBr en el laboratorio y en el centro de masas, respectivamente
- θ_{LAB} y θ_{CM} representan el ángulo del laboratorio y el correspondiente ángulo del centro de masas al cual aparece el producto KBr. Los ángulos están definidos a partir de la dirección del potasio (i.e., 0°). En general, la correspondencia $LAB \rightarrow CM$ no es unívoca (i.e., dos θ_{CM} distintos pueden dar el mismo θ_{LAB} . Véase el texto para más detalles).

??

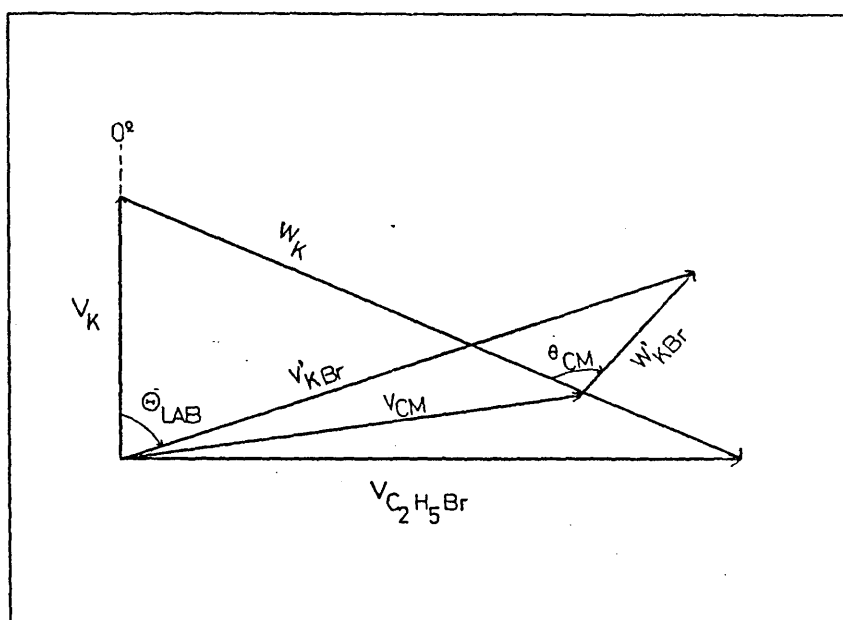


FIGURA 17

FIGURAS 18 A 21DIAGRAMAS DE NEWTON NOMINALES PARA LOS HACES EMPLEADOS
EN LOS EXPERIMENTOS DE ESTA MEMORIA

En la parte superior de cada uno de ellos se ha escrito la energía media del choque en eV (obtenida teniendo en cuenta las distribuciones de velocidades de los haces, según se indicó en el apartado 3.5).

Las velocidades representadas corresponden a la más probable del haz de C_2H_5Br y a la media del haz de potasio.

Los círculos, centrados en el centro de masas, corresponden a la velocidad máxima que las restricciones cinemáticas permiten al BrK dispersado, suponiendo que toda la energía disponible (i.e., la exotermicidad más la energía de colisión) se vaya en translación de los productos. Estos círculos muestran los ángulos máximo y mínimo del sistema LAB a los que puede aparecer el producto.

Aunque por sencillez no se muestra, la dispersión fuera del plano está aproximadamente limitada entre los mismos ángulos. La dispersión fuera del plano se tiene en cuenta en el programa Fortran de inversión LAB \rightarrow CM¹⁸⁹.

La definición de ángulos y velocidades se muestra en la figura 40.

121

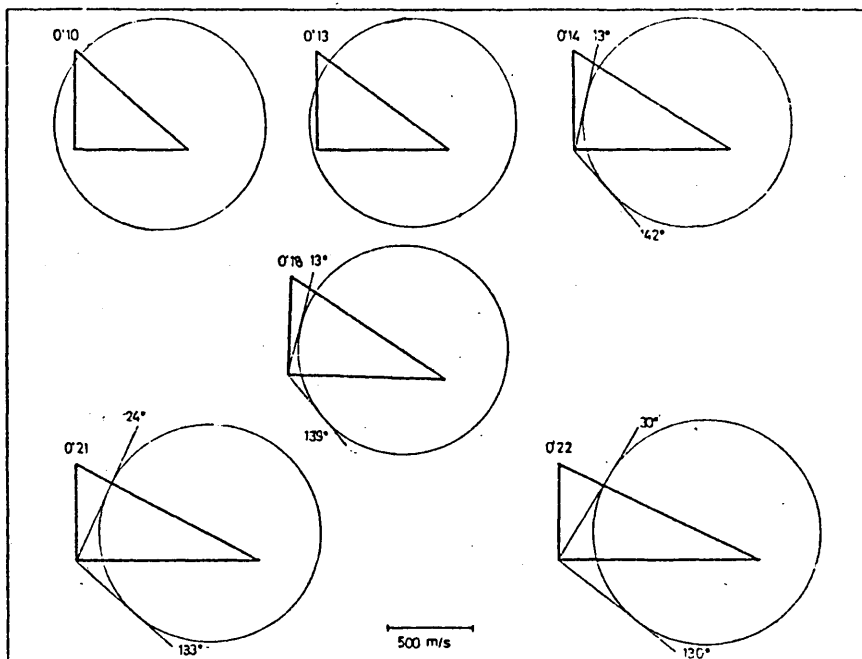


FIGURA 18

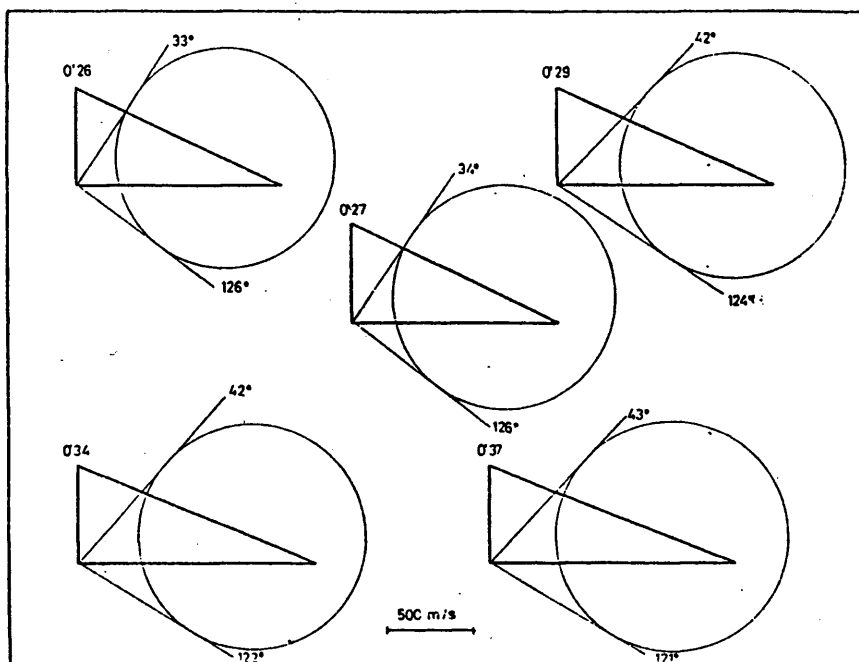


FIGURA 19

13

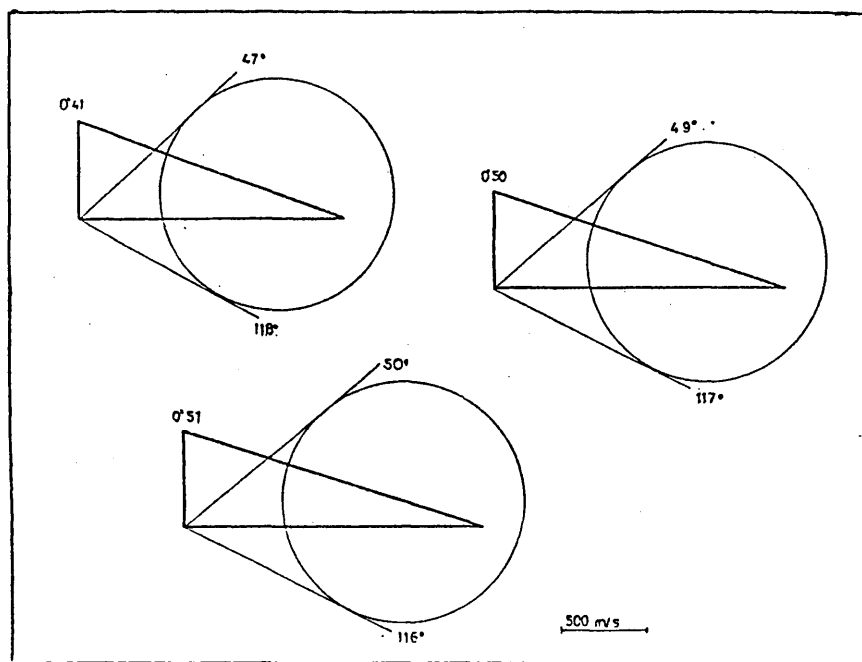


FIGURA 20

106

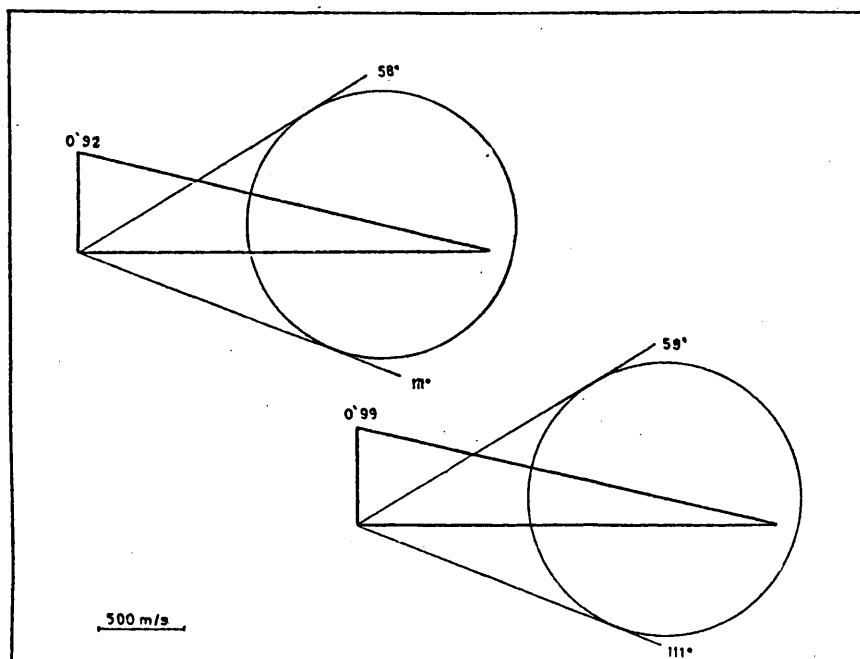


FIGURA 21

4.2.- DISTRIBUCIONES ANGULARES DE BrK DISPERSADO EN EL SISTEMA DEL LABORATORIO

4.2.a.- Medidas de dispersión

Como ya se ha indicado, el detector de dispersión reactiva se muestra en la fotografía 4, y un esquema del sistema de detección en la figura 8. En la tabla V pueden verse las condiciones de funcionamiento de los aparatos para la realización de estas medidas.

El detector de ionización superficial, constituido por un filamento incandescente de renio, recoge la señal correspondiente a los átomos de potasio dispersados sin sufrir reacción y la correspondiente a las moléculas de BrK formadas en el choque reactivo.

La eficiencia de la detección por ionización superficial depende fundamentalmente de la diferencia entre el potencial de ionización de la sustancia a detectar y la función trabajo del metal que constituye el filamento incandescente^{94,105}. En nuestras condiciones, la eficiencia para la detección del BrK debe ser, sin embargo, sensiblemente menor que la del potasio y algo menor que la del IK, con el que también se han realizado experimentos en nuestro laboratorio^{124,125}.

Para la medida de una distribución angular típica se coloca el detector a $\theta = 0^\circ$, para lo cual se busca el máximo de la señal de potasio en corriente continua (i.e., sin modulación), según se describió y tal como se indica en la figura 5. Una vez situado el detector en $\theta = 0^\circ$ se eligen las condiciones de movimiento regulando los temporizadores mencionados en el capítulo 2. Las condiciones de movimiento del detector durante estos experimentos se seleccionaron para recorrer tres grados en un minuto. Los barridos angulares realizados fueron en la zona comprendida entre $\theta = 0^\circ$ y $\theta \approx 120^\circ$. El detector está construido para recoger la señal entre $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$ para cada ángulo θ .

TABLA V

DISPOSICION DE LA INSTRUMENTACION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE LA SEÑAL DE DISPERSION

=====	
Temperatura del filamento de renio	1000-1200 °C
Intensidad de corriente	2'2 A
Frecuencia del modulador	40-90 Hz (según los exper.)
Ganancia del preamplificador	10^9 V/A
Tiempo de subida ("rise time")	0'1 ms
Sensibilidad del amplificador de fase	1 x 1 -- 1 x 3
Desfase	0°
Constante de tiempo	3-10 s
Señal típica de dispersión (a ~ 80°)	10^{-12} A
=====	

(véase la figura 9 para la definición de estos ángulos).

Las señales obtenidas corresponden a $K + BrK$. Para separar la señal correspondiente a K de la señal del BrK podría utilizarse un filamento "insensibilizado", i.e., sensible solamente al potasio; un filamento de este tipo se obtendría utilizando Pt-W "envenenado" con isobutileno.

Una comparación de las distribuciones angulares obtenidas con los dos filamentos permite obtener la señal correspondiente a la dispersión reactiva. Estos experimentos se han llevado a cabo con sistemas similares^{62, 120-123} y se comprobó que, dadas las condiciones favorables de este tipo de reacciones, la señal de dispersión reactiva aparece confinada por requisitos cinemáticos en una zona angular concreta donde la señal de dispersión no reactiva es muy pequeña.

La dispersión reactiva puede obtenerse pues extrapolando la señal de dispersión no reactiva y restando ésta de la señal total. Este procedimiento ha sido empleado en trabajos posteriores a los mencionados^{142, 177} y es el que se ha utilizado también aquí.

En la tabla IV se muestran las condiciones de los haces empleados en estos experimentos y en las figuras 22 a 30 pueden verse las distribuciones angulares totales (flujo de $K + BrK$) obtenidas; las líneas de trazos corresponden a la extrapolación mencionada.

Se observa en general que las señales de BrK presentan más dispersión que las correspondientes a IK obtenidas por el mismo método en otros trabajos realizados en nuestro laboratorio^{124, 125}; ello es debido seguramente a la mayor eficiencia de la detección por ionización superficial en el caso del IK .

Los experimentos de dispersión presentan un cierto grado de incertidumbre que se refleja de modo aproximado en las barras de error de las figuras. Las diferencias de incertidumbre de los distintos barridos hay que

atribuirlas a distintas condiciones experimentales en los distintos días, o, incluso, dentro del mismo día. Las causas más corrientes de incertidumbre son: contaminación del filamento por aceite de las bombas, aumento de presión, ruidos eléctricos en el cable de la señal o inestabilidad en la referencia.

Puede verse en las figuras 22 - 30 que, aunque la distribución total presenta formas algo distintas, la distribución del flujo reactivo aparece confinada aproximadamente en la zona que permiten los diagramas de Newton.

Las formas de las distribuciones totales están condicionadas por las distintas cantidades de las sustancias que forman los haces. En los experimentos 9, 12 y 13 (para los números de los experimentos véase la tabla IV), realizados con haces de 10 torr de BrEt más diversas cantidades de He, la señal reactiva se observa como un cambio de pendiente de la señal de dispersión no reactiva. En los experimentos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11 y 14, realizados con 30 torr de BrEt y diversas cantidades de He, se observa un cambio de pendiente más brusco que en los experimentos realizados con 10 torr de C_2H_5Br . En algunas de las distribuciones puede verse incluso una subida. En los experimentos 8, 15, 16 y 17 se emplearon 30 torr de BrEt y diversas cantidades de H_2 ; en estos casos, la distribución reactiva aparece más aislada de la no reactiva que en los anteriores. En todos los casos, la señal no reactiva es proporcionalmente pequeña en la zona donde aparece la dispersión reactiva. Las distribuciones angulares del producto (BrK) dispersado se muestran en el próximo apartado.

FIGURAS 22 A 30

FLUJO TOTAL DE PRODUCTO DISPERSADO

La línea continua corresponde a la distribución angular de $K + BrK$ medida en el laboratorio

La línea de trazos corresponde a la extrapolación de la señal de dispersión no reactiva (véase el texto)

Las distribuciones que se muestran (señal frente a ángulo θ) representan para cada θ el flujo integrado entre $\phi = 0$ y $\phi = 90$ debido a la forma del detector. Véanse la fotografía 4 y la figura 9.

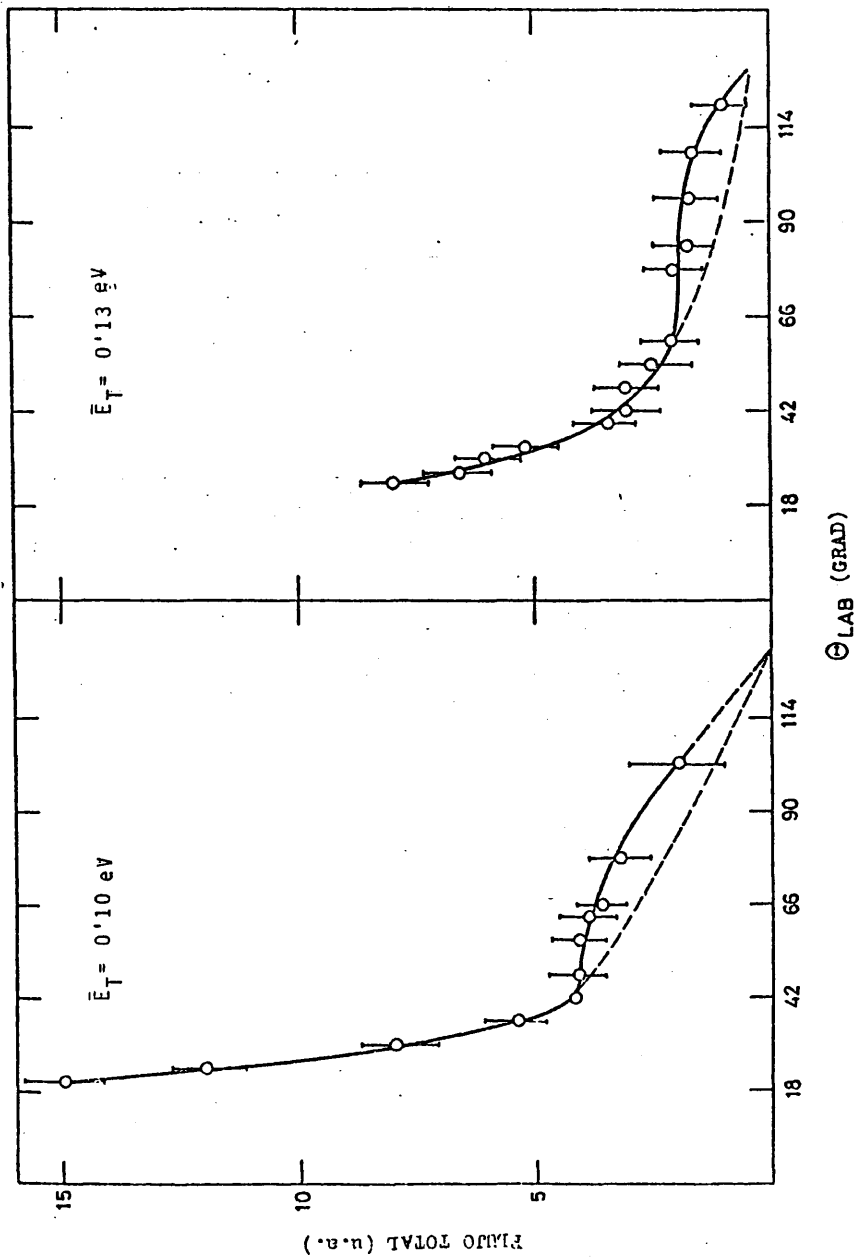


FIGURA 22

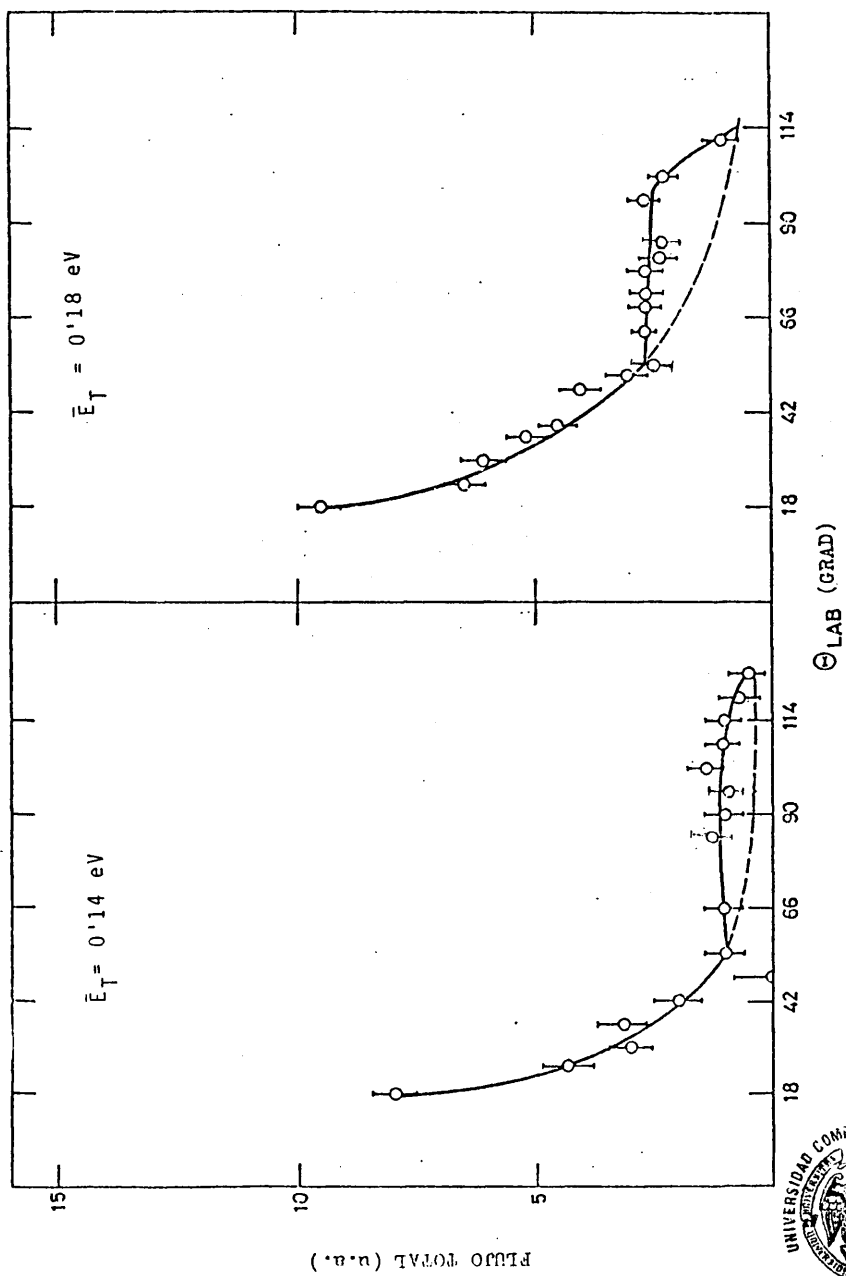


FIGURA 23



BIBLIOTECA

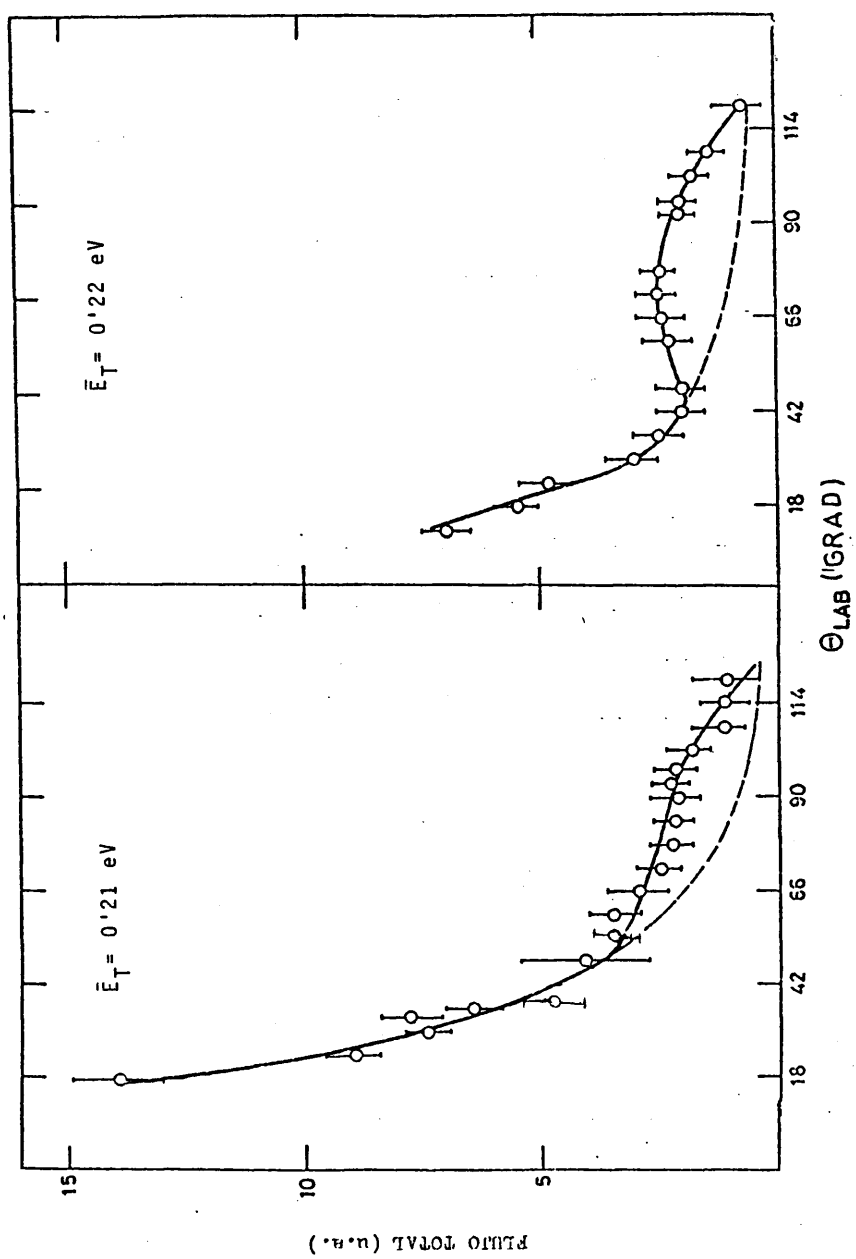


FIGURA 24

113

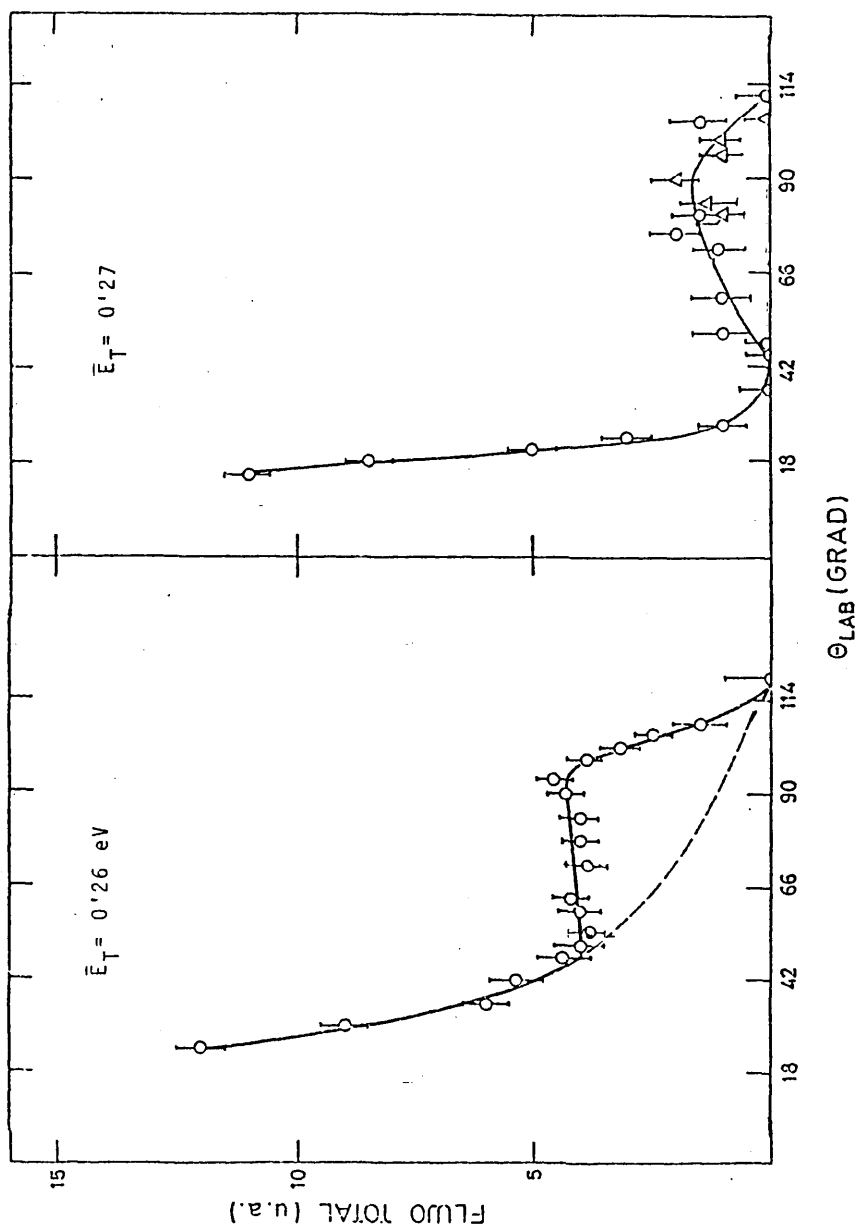


FIGURA 25

114

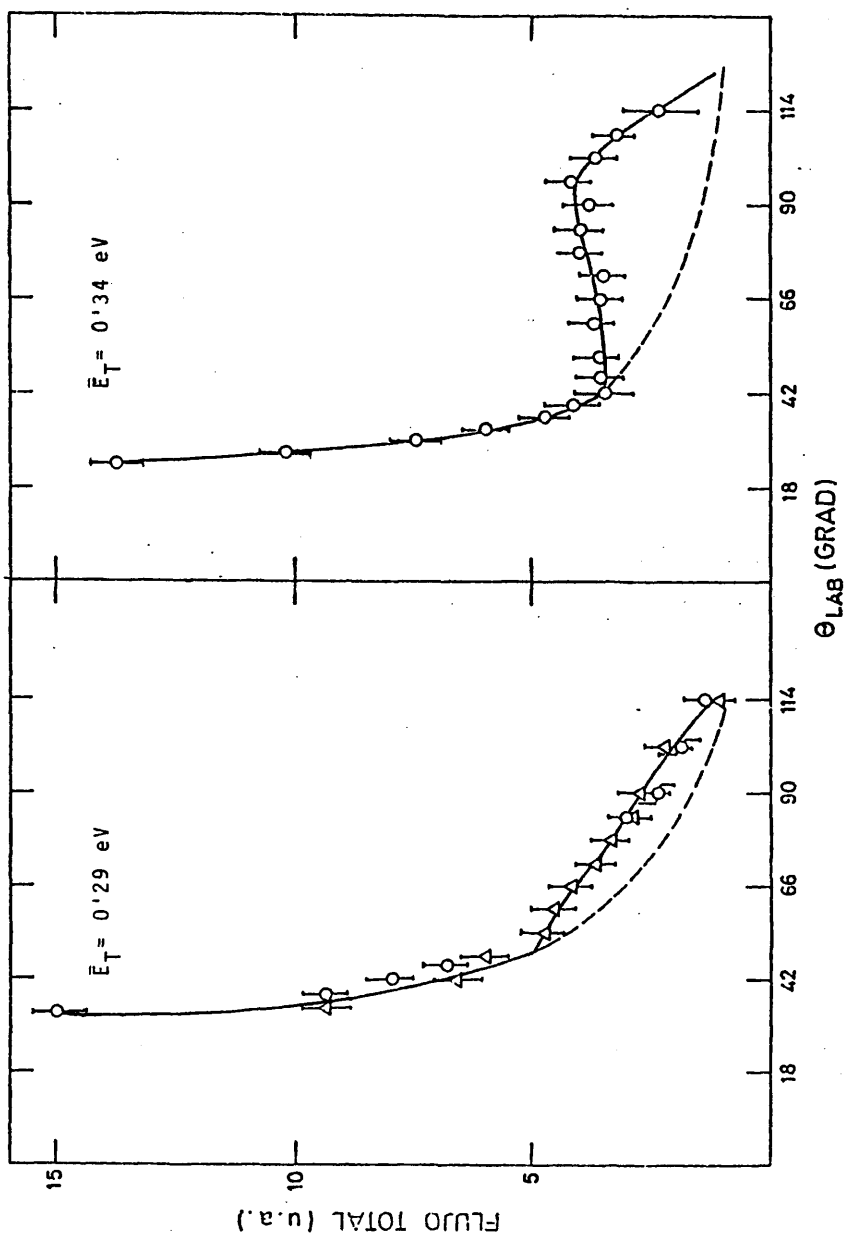


FIGURE 26

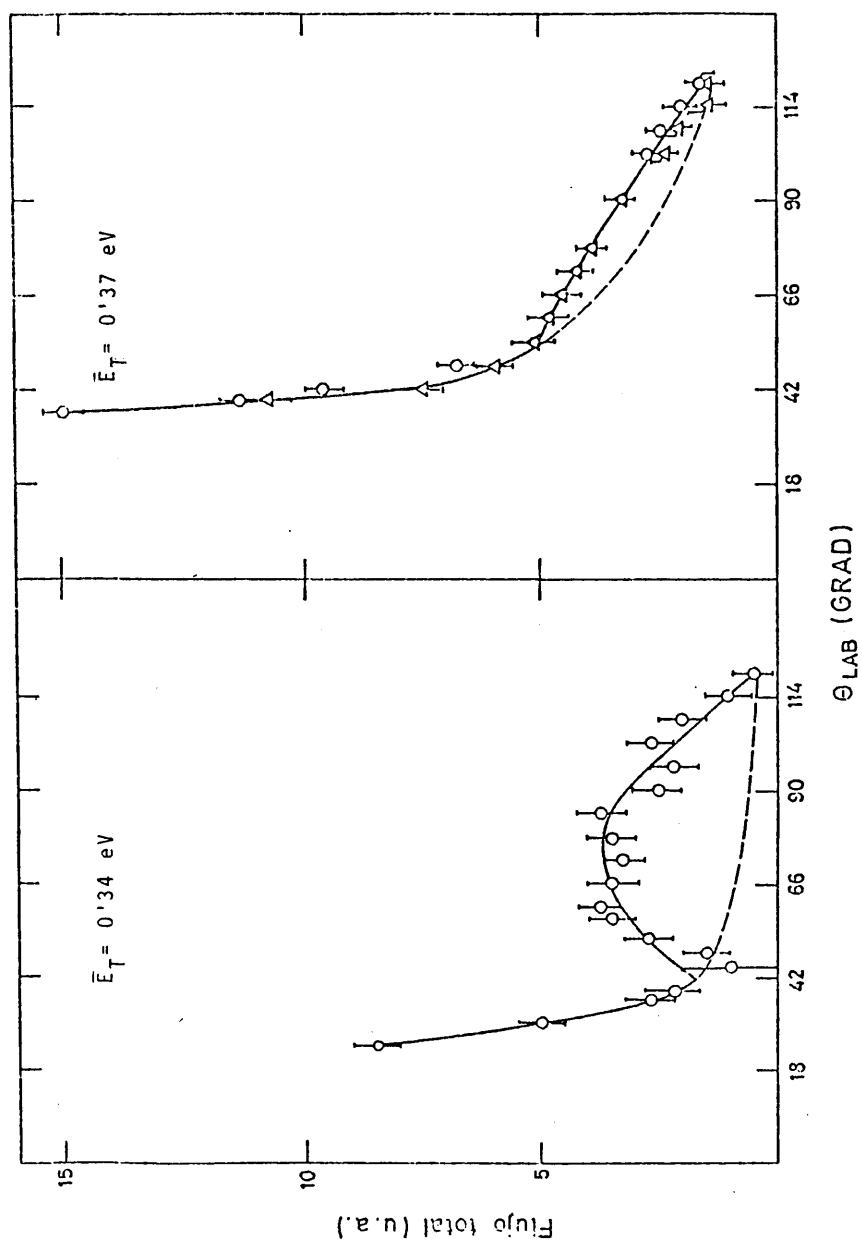


FIGURA 27

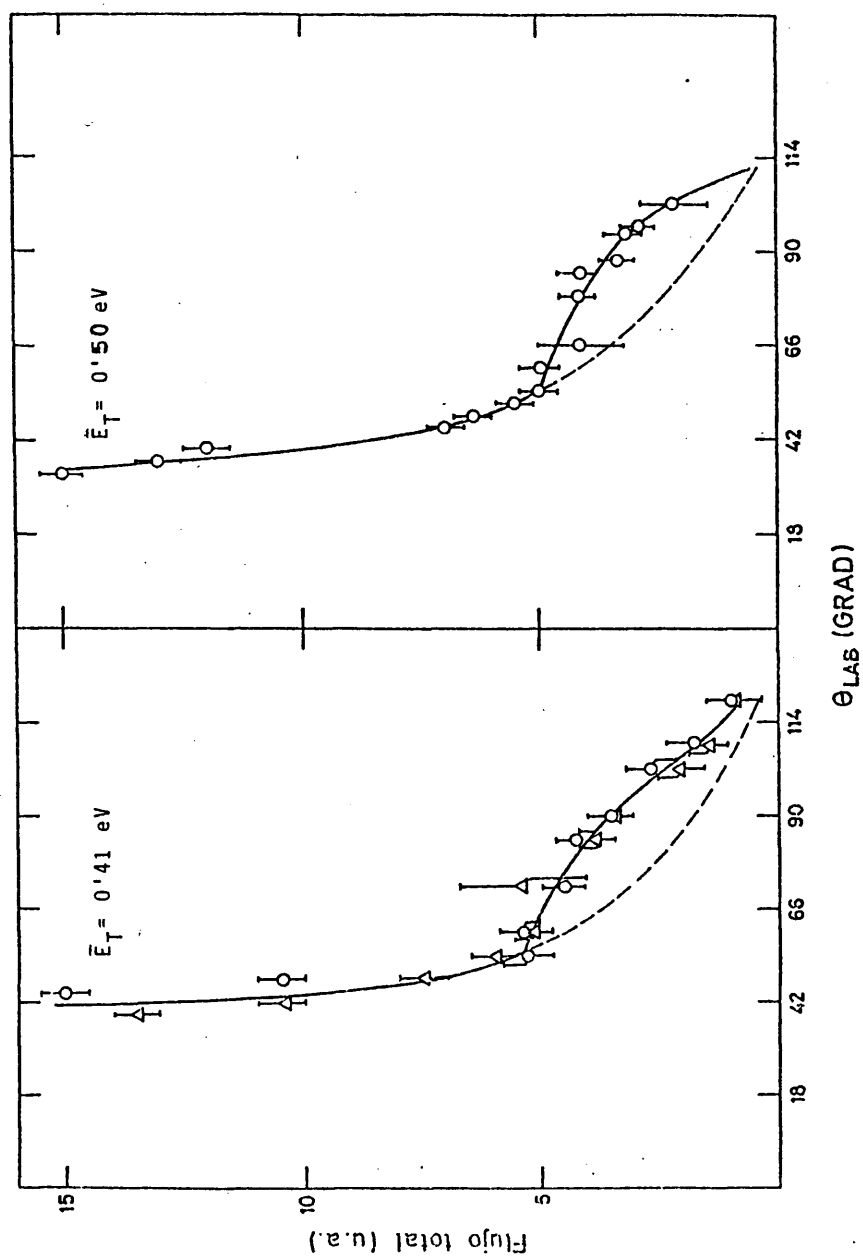


FIGURA 28

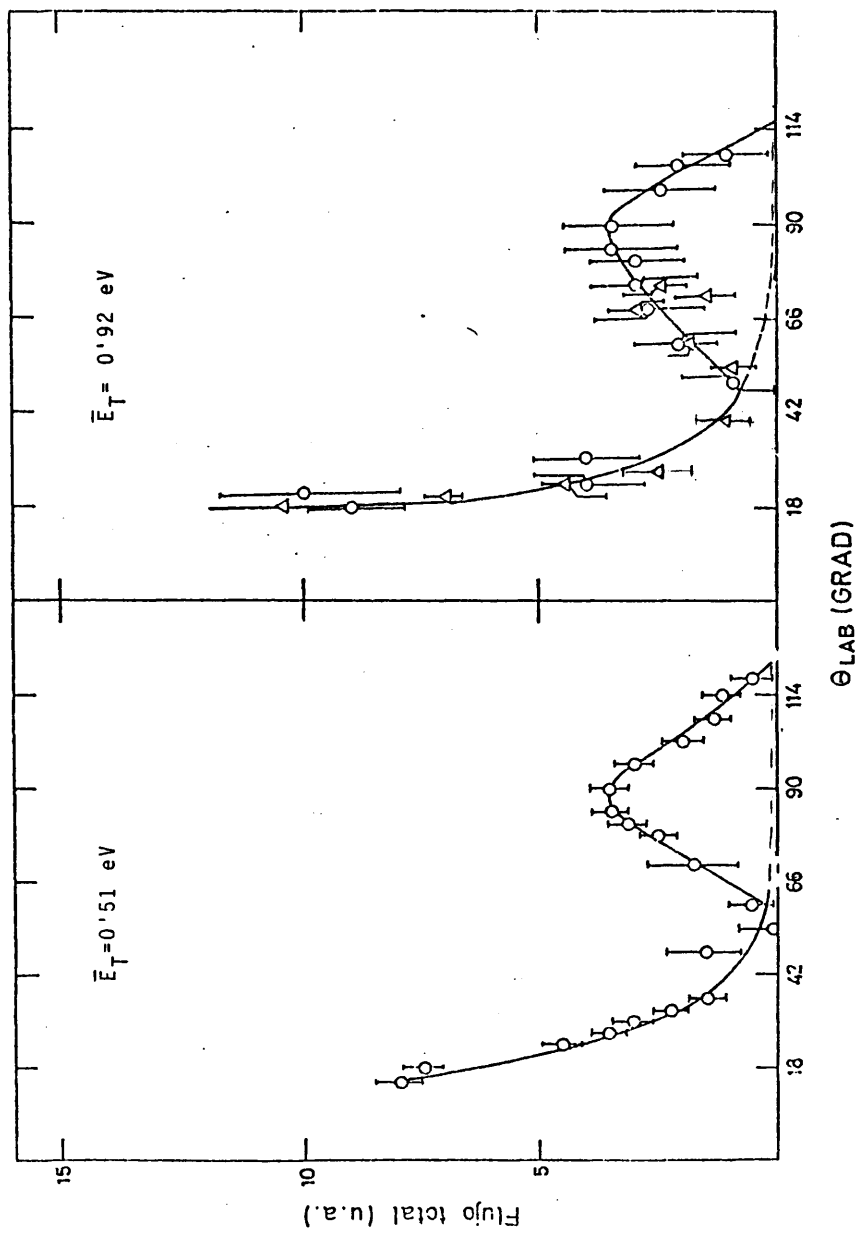


FIGURA 29

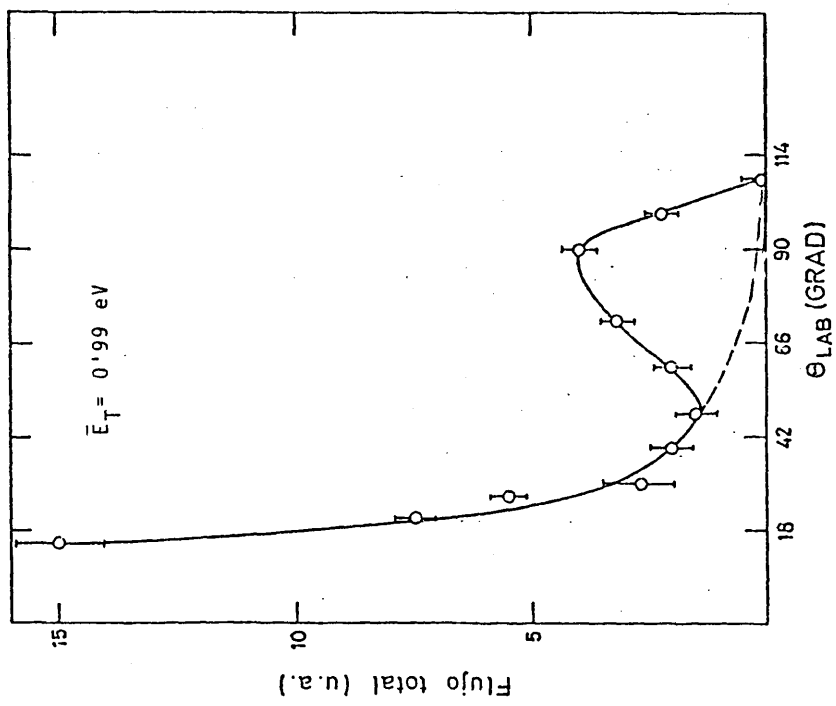


FIGURA 30

4.2.b.- Distribuciones angulares del producto dispersado

Las distribuciones angulares del producto dispersado se obtienen restando la señal total de la señal de dispersión no reactiva. Estas distribuciones se pueden ver en las figuras 31-39. Puede observarse que todas tienen una forma similar (en el intervalo de energía estudiado): presentan un máximo aproximadamente a 90° y tienden a estrecharse a medida que aumenta la energía del choque. Este estrechamiento se debe a las condiciones cinemáticas concretas de la reacción (véanse los diagramas de Newton de las figuras 18-21).

En la sección siguiente se describe el modo de obtener la información contenida en estas distribuciones angulares.

Nuestro detector integra como ya dijimos las señales en el plano perpendicular al de cruce de los haces. Si $I(\theta, \phi)$ es el flujo que llega al detector en un ángulo sólido $d^2\Omega = \cos\phi \, d\phi \, d\theta$, la señal que recoge nuestro detector a cada ángulo θ es proporcional a

$$I(\theta) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\theta, \phi) \cos\phi \, d\phi \quad (37)$$

La relación entre $I(\theta, \phi)$ y la sección diferencial de reacción en el sistema de referencia del laboratorio¹⁹⁰, $d^3\sigma/d^2\Omega dv'$, es:

$$I(\theta, \phi) = n_1 n_2 \Delta V \int_{v_1} \int_{v_2} v_r f(v_1) f(v_2) \frac{d^3\sigma}{d^2\Omega dv'} dv' dv_1 dv_2 \quad (38)$$

donde n_1 y n_2 son las densidades medias de los haces, ΔV es el volumen de dispersión, v_r la velocidad relativa de los haces, $f(v_1)$ y $f(v_2)$ las distribuciones de velocidad de ambos haces y v' la velocidad del BrK dispersado en el sistema del laboratorio.

FIGURAS 31 A 39

DISTRIBUCIONES ANGULARES DE B_{rK} NORMALIZADAS A UNO EN EL MAXIMO PARA LOS EXPERIMENTOS DE ESTE TRABAJO

Estas distribuciones se han obtenido restando la señal total de la extrapolada en las distribuciones angulares de flujo total.

Puede observarse en ellas un progresivo estrechamiento a medida que aumenta la energía de colisión, tal y como cabe esperar de los factores cinemáticos que gobiernan la colisión.

121

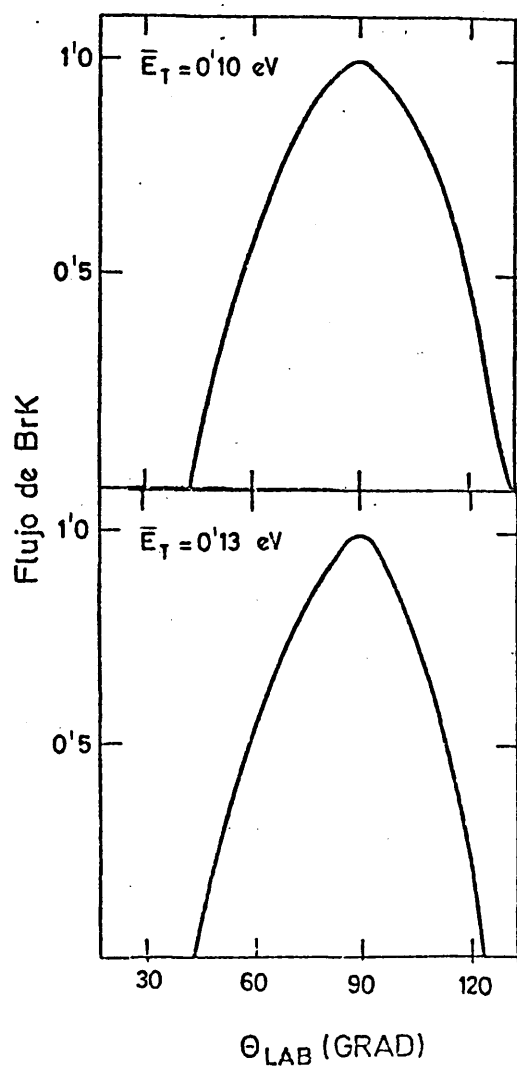


FIGURA 31

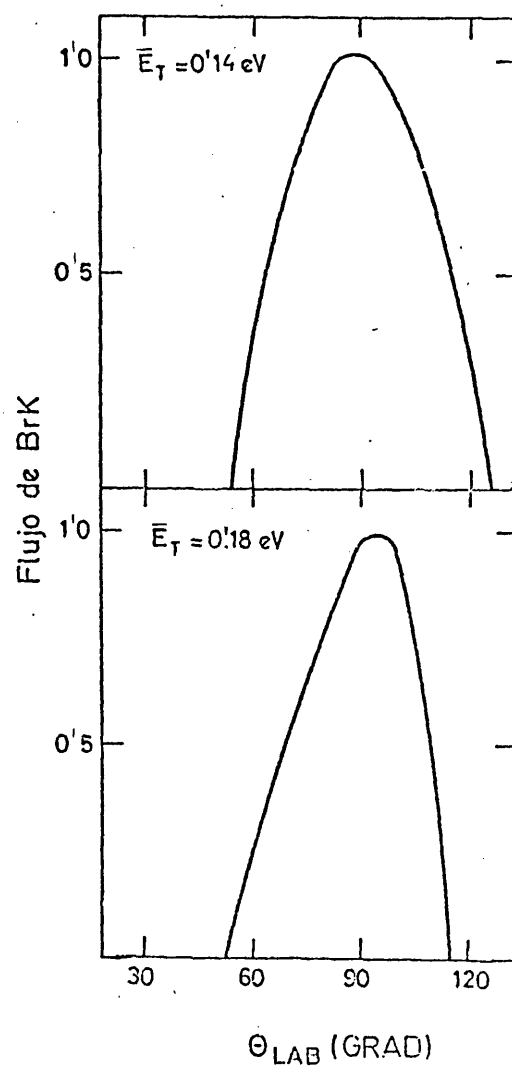


FIGURA 32

123

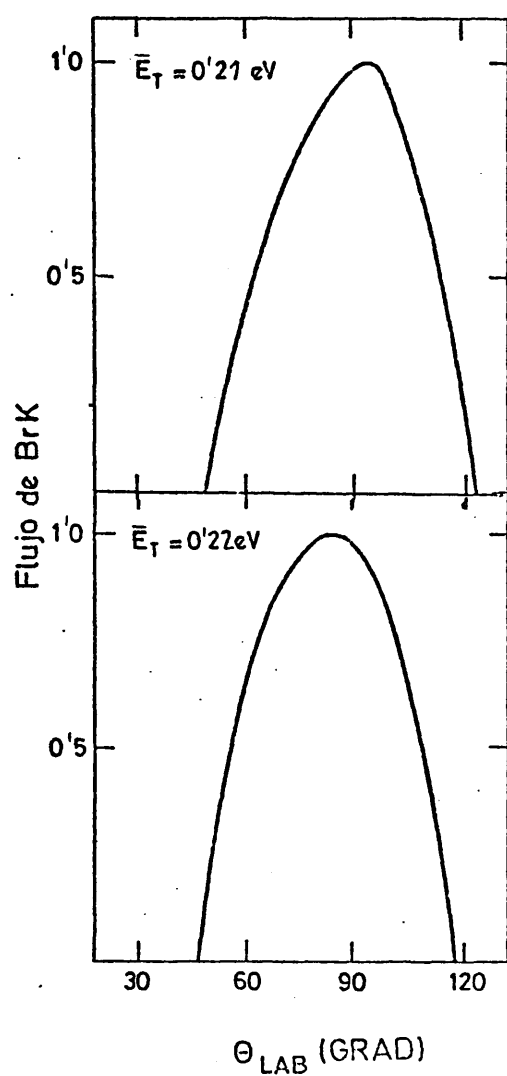


FIGURA 33

126

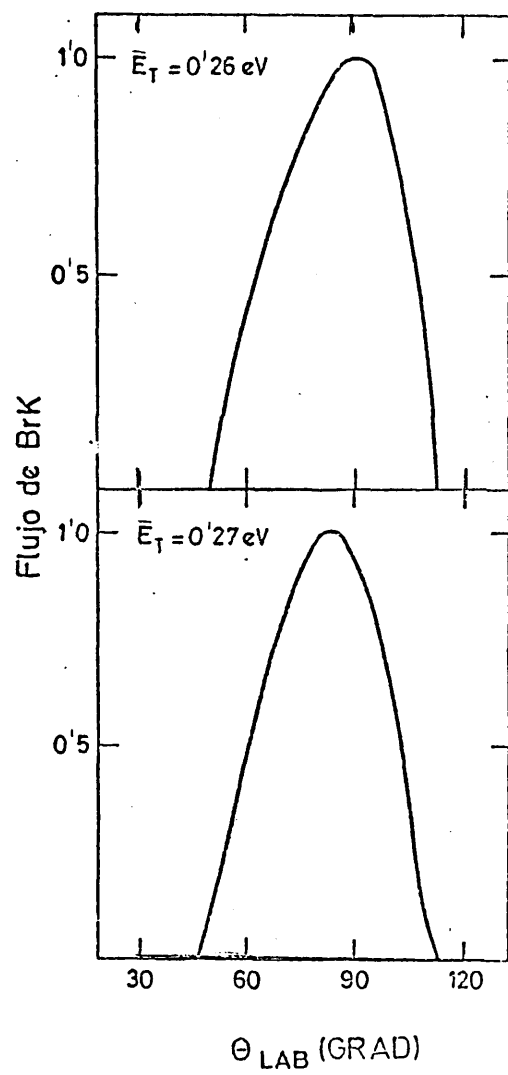


FIGURA 34

125

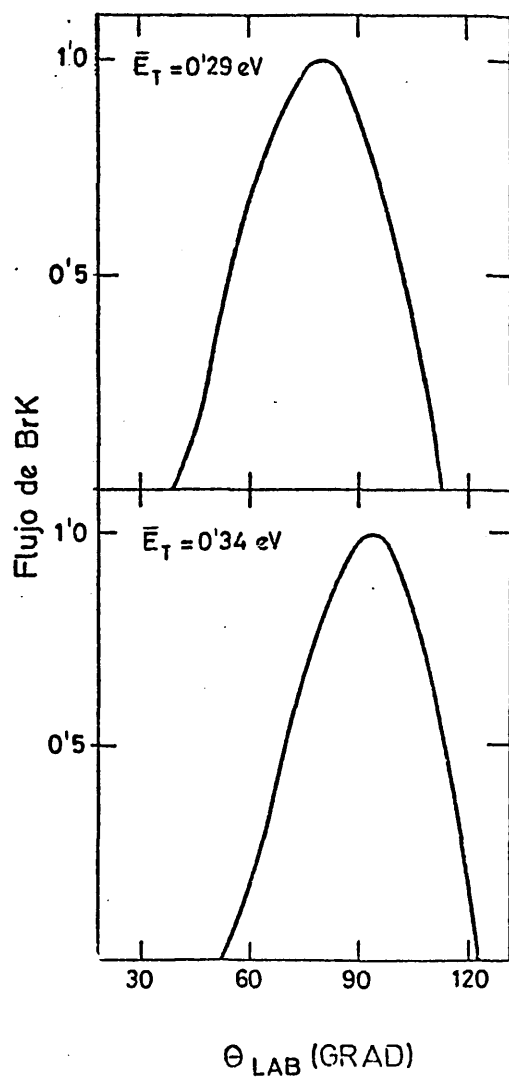


FIGURA 35

126

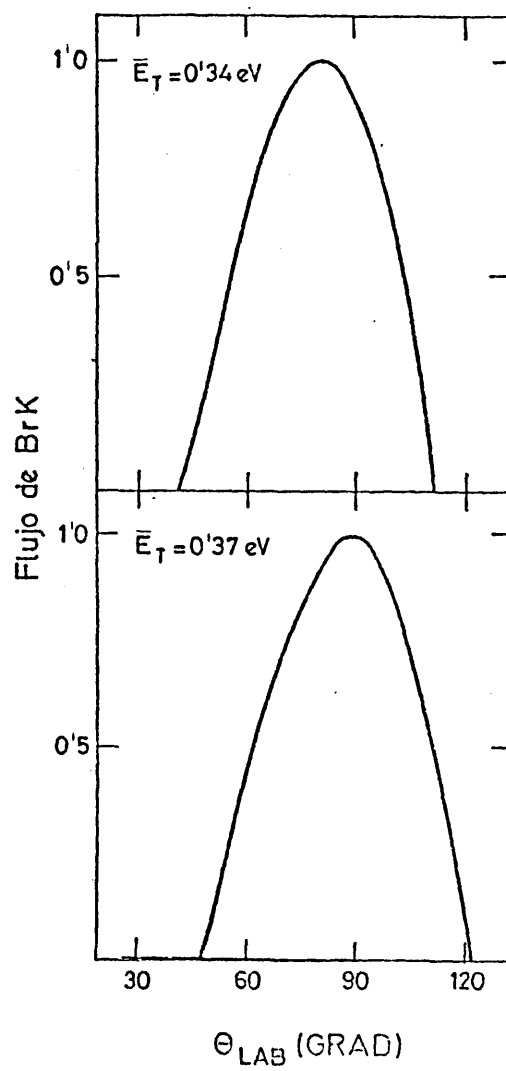


FIGURA 36

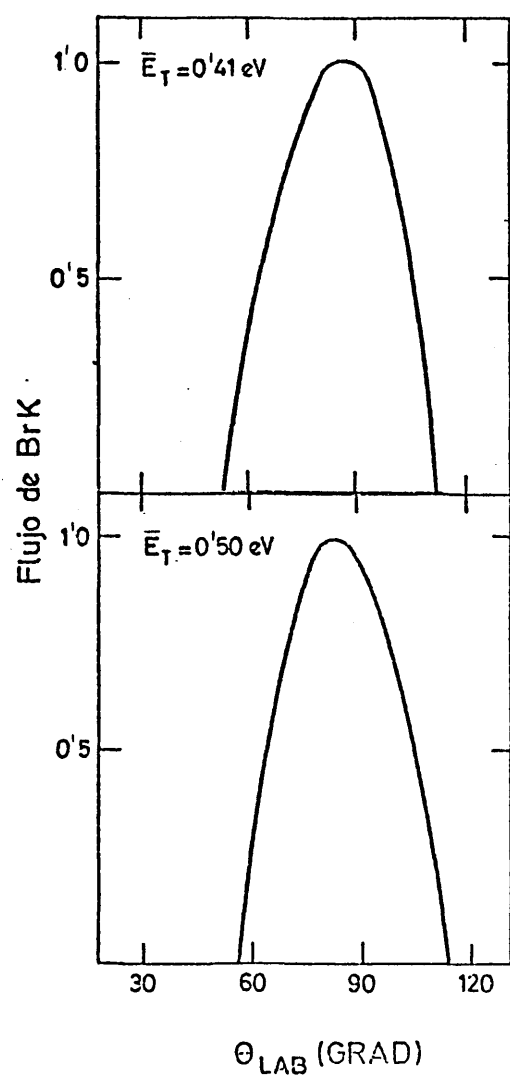


FIGURA 37

128

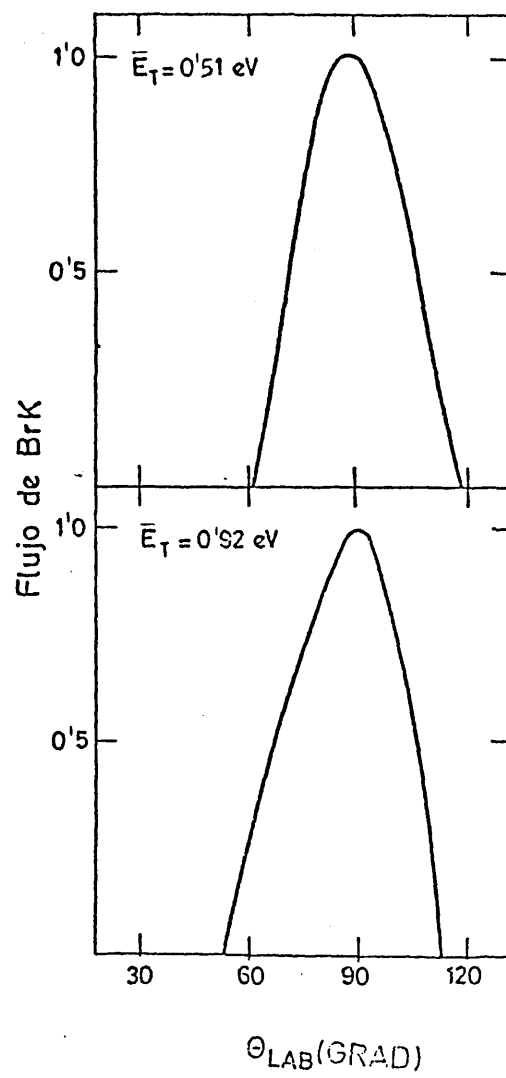


FIGURA 38

129

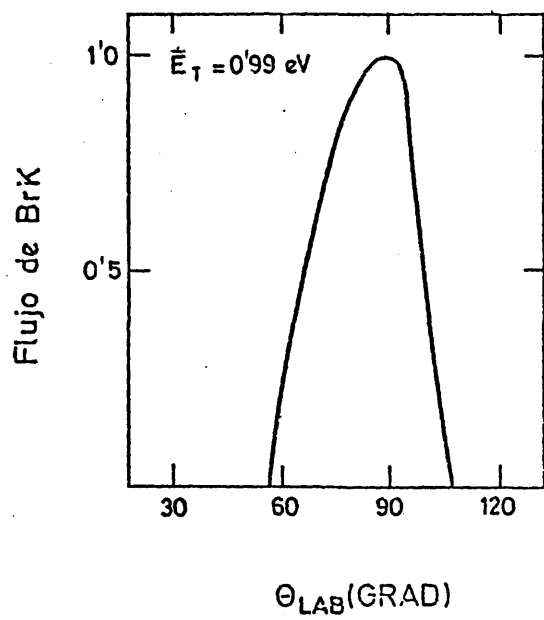


FIGURA 39

FIGURA 40VELOCIDADES Y ANGULOS EN EL SISTEMA DEL LABORATORIO
(LAB) Y EN EL CENTRO DE MASAS (C.M.)

v_1 y v_2 son las velocidades (LAB) de los haces incidentes. Las velocidades marcadas con una "prima" corresponden a los productos; las designadas por w al centro de masas, y las designadas por v al sistema del laboratorio.

A los ángulos del laboratorio θ y ϕ corresponden los θ y ϕ del centro de masas.

Estas definiciones de ángulos y velocidades son las utilizadas en el programa Fortran de inversión LAB→C.M.¹⁰⁹.

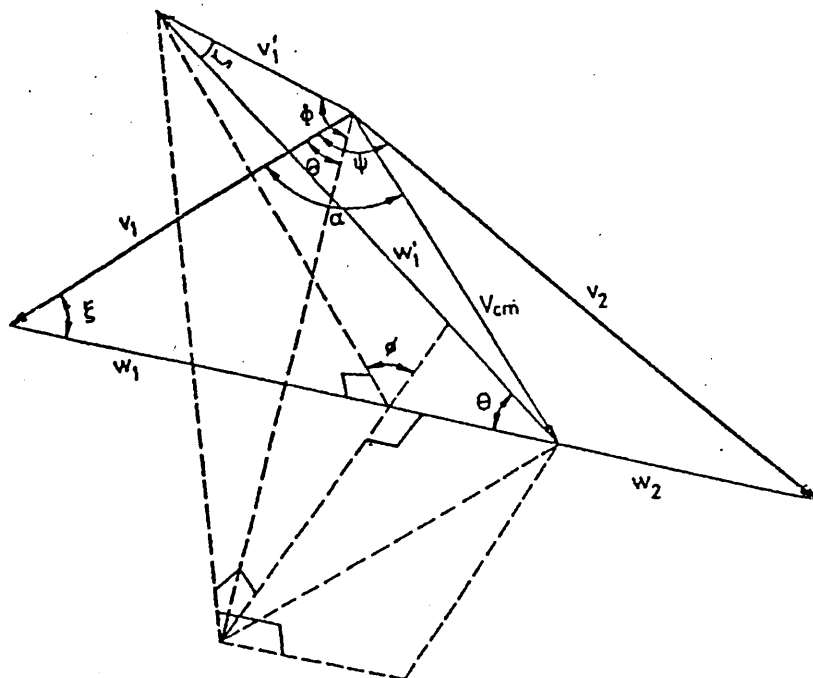


FIGURA 40

4.3.- DISTRIBUCIONES ANGULARES DE IK Y BrK DISPERSADOS REACTIVAMENTE EN EL CHOQUE C_2H_5X ($X = I, Br$) + K EN EL SISTEMA DEL CENTRO DE MASAS

Los resultados de los experimentos llevados a cabo para estudiar la dinámica de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$ están referidos al sistema del laboratorio. Para expresar de un modo general la información obtenida en estos experimentos, es preciso transformar los resultados al sistema del centro de masas.

Mediante la mencionada transformación, las coordenadas v', θ, ϕ del espacio de velocidades LAB pasan a ser w' (velocidad en el centro de masas), θ y ϕ (véase la figura 40). Las expresiones concretas de esta transformación pueden encontrarse por ejemplo en ¹⁸⁹.

La transformación directa LAB \rightarrow C.M. de los datos de dispersión no es en general unívoca, y en el caso de colisiones reactivas es inviable sin análisis de velocidad en los productos. Debido a ello, se sigue un procedimiento inverso que consiste en tratar de reproducir la distribución angular del producto obtenida experimentalmente (sistema de laboratorio) a partir de una sección eficaz diferencial de reacción en el centro de masas, $d^3\sigma/d^2\omega dw'$, ajustable con varios parámetros.

En general, y si no se dispone de información más detallada, se factoriza la sección diferencial en dos funciones no acopladas:

$$\frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} \propto P(\theta) P(w) \quad (39)$$

donde $P(\theta)$ y $P(w)$ son respectivamente las distribuciones angular y de velocidad de los productos en el sistema del centro de masas.

Puede demostrarse ¹⁹⁰ que el flujo de producto dispersado en el sistema del laboratorio está relacionado con la sección eficaz diferencial mediante:

$$I(\theta, \phi) = \int_{v_1} \int_{v_2} \int_{v'} \sigma v_r f(v_1) f(v_2) \frac{v'^2}{w'^2} \frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} dv' dv_1 dv_2 \quad (40)$$

donde σ es la sección eficaz de reacción en el intervalo de energía en cuestión, v_r la velocidad relativa del choque, $f(v_1)$ y $f(v_2)$ son las funciones de distribución de velocidades de los haces y v' y w' representan la velocidad del producto en el sistema del laboratorio y del centro de masas, respectivamente.

Integramos en todo el espacio y obtenemos:

$$I(\theta) = \int I(\theta, \phi) \cos\phi d\phi \quad (41)$$

En la aproximación que estamos utilizando se sustituye obviamente (39) en (40). La expresión (40) se obtiene mediante un programa Fortran puesto a punto en nuestro laboratorio^{10a}; este programa usa para la integración descrita el método de Zaremba^{10a,b}.

La función de distribución de velocidades del producto en el centro de masas utilizada para nuestro sistema ha sido:

$$P(r) = \exp \{-\ln 2 [(r-r^*)/\alpha]^2\} \quad (42)$$

donde $r = w'/w'_{\max}$ es la velocidad reducida (w'_{\max} es la máxima velocidad de BrK en el centro de masas permitida por la conservación de la energía para cada experimento), $r^* = w'_{\text{mp}}/w'_{\max}$ es el pico de la distribución (w'_{mp} es la velocidad más probable), y α es la anchura media.

Esta función de distribución de velocidades tiene una forma muy similar a la de las funciones de distribución de velocidades de productos medidas para reacciones de esta familia, que corresponden a la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{IK} + \text{CH}_3$ a energías térmicas¹². Los parámetros r^* y α

son ajustables para cada reacción.

La función de distribución angular en el centro de masas que se ha empleado es:

$$P(\theta) = \exp \{-\ln 2 |(\theta - \theta^*)/\beta|^2\} \quad (43)$$

donde θ^* es el pico y β la anchura media de la distribución. Estos dos parámetros son ajustables. Las distribuciones angulares de haluro de alquilo dispersado en el sistema del laboratorio para las reacciones $C_2H_5X (X=I, Br) + K \rightarrow KX + C_2H_5$ se han reproducido mediante las series de parámetros dadas en la tabla VI. Las medidas de dispersión reactiva del IK procedente de la reacción $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$ se habían llevado a cabo con anterioridad en nuestro laboratorio^{124, 125}. La inversión LAB \rightarrow CM de estas medidas se inició en¹²⁴. En el presente trabajo se han comprobado los valores de los parámetros que se avanzaban allí, extendiendo el estudio a un número mayor de distribuciones de IK dispersado reactivamente. No se ha buscado el mejor ajuste para cada distribución, sino la serie de parámetros que mejor ajusta todas las distribuciones angulares en el sistema del laboratorio de cada reacción. En las figuras 41 y 42 se muestran las distribuciones angulares y de velocidad en el centro de masas obtenidas mediante este ajuste para las mencionadas reacciones. En las figuras 43 y 44 pueden verse las distribuciones angulares experimentales y las obtenidas por medio del ajuste. La concordancia es satisfactoria dentro de los límites del presente ajuste y del error experimental de las medidas. Los parámetros de la tabla VI podrían variarse dentro de unos ciertos límites ($\sim 10\%$) y la concordancia seguiría siendo satisfactoria.

La zona de energías de colisión en la que este estudio se ha llevado a cabo va desde 0'10 a 0'99 eV en la reacción del C_2H_5Br y desde 0'17 a 0'55 eV en la del C_2H_5I .

TABLA VI

PARAMETROS DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION ANGULAR Y DE VELOCIDADES DEL PRODUCTO KX (X = I, Br) DISPERSADO EN LAS REACCIONES $RX + K \rightarrow KX + R$ (R = CH₃, C₂H₅)

REACCION	Θ^*/grad	β/grad	r	α
K + CH ₃ I (a)	180	--	--	--
K + C ₂ H ₅ I (b)	180	80	0'85	0'15
K + CH ₃ Br (c)	180	30	0'85	0'10
K + C ₂ H ₅ Br (d)	180	70	0'75	0'10

Θ^* , β , r y α se definieron en las ecuaciones (42) y (43)

(a) de la referencia 120

(b) de la referencia 124 y del presente trabajo

(c) de la referencia 177

(d) del presente trabajo

FIGURAS 41 Y 42

DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD (ARRIBA) Y ANGULARES (ABAJO) DEL PRODUCTO KX DISPERSADO EN LAS REACCIONES DEL BROMURO DE ETILO (FIGURA 41) Y DEL YODURO DE ETILO (FIGURA 42) MAS POTASIO.

Estas distribuciones se definen en las ecuaciones (42) y (43) del texto.
Las figuras se han construido con los parámetros de la tabla VI

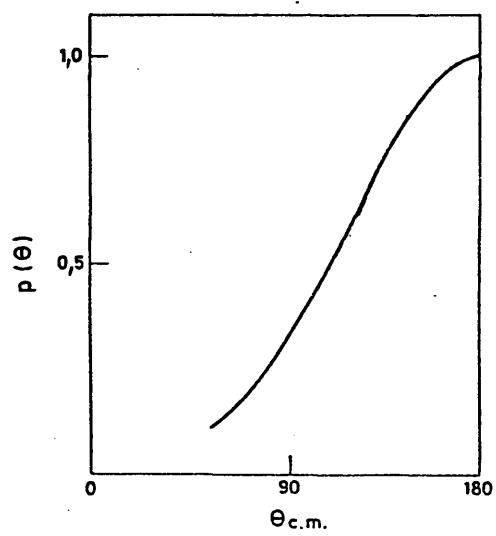
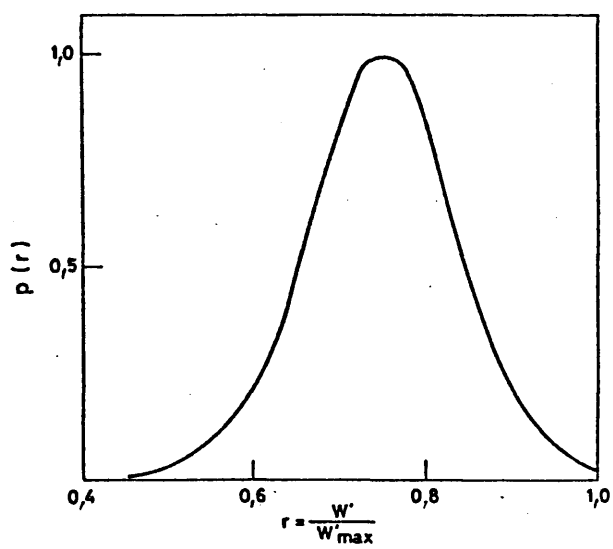


FIGURA 41

138

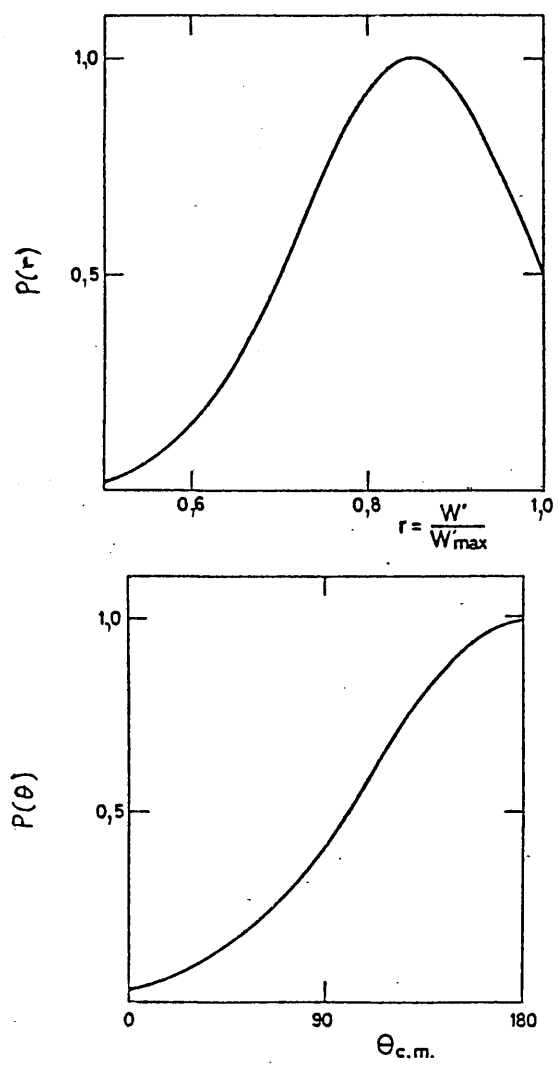


FIGURA 42

FIGURAS 43 Y 44

COMPARACION ENTRE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES EXPERIMENTALES Y LAS OBTENIDAS CON EL PROGRAMA DE INVERSION LAB \rightarrow C.M.

Con línea continua se representan distribuciones angulares experimentales de BrK en el laboratorio.

Con línea de trazos se representan las distribuciones angulares en el laboratorio, que se obtienen a partir del programa utilizando las distribuciones de velocidad y angulares en el centro de masas que se muestran en la figura 41.

Las distribuciones angulares de estas figuras cubren toda la zona de energías estudiada. Para toda esta zona de energías se han usado los mismos parámetros (véase el texto).

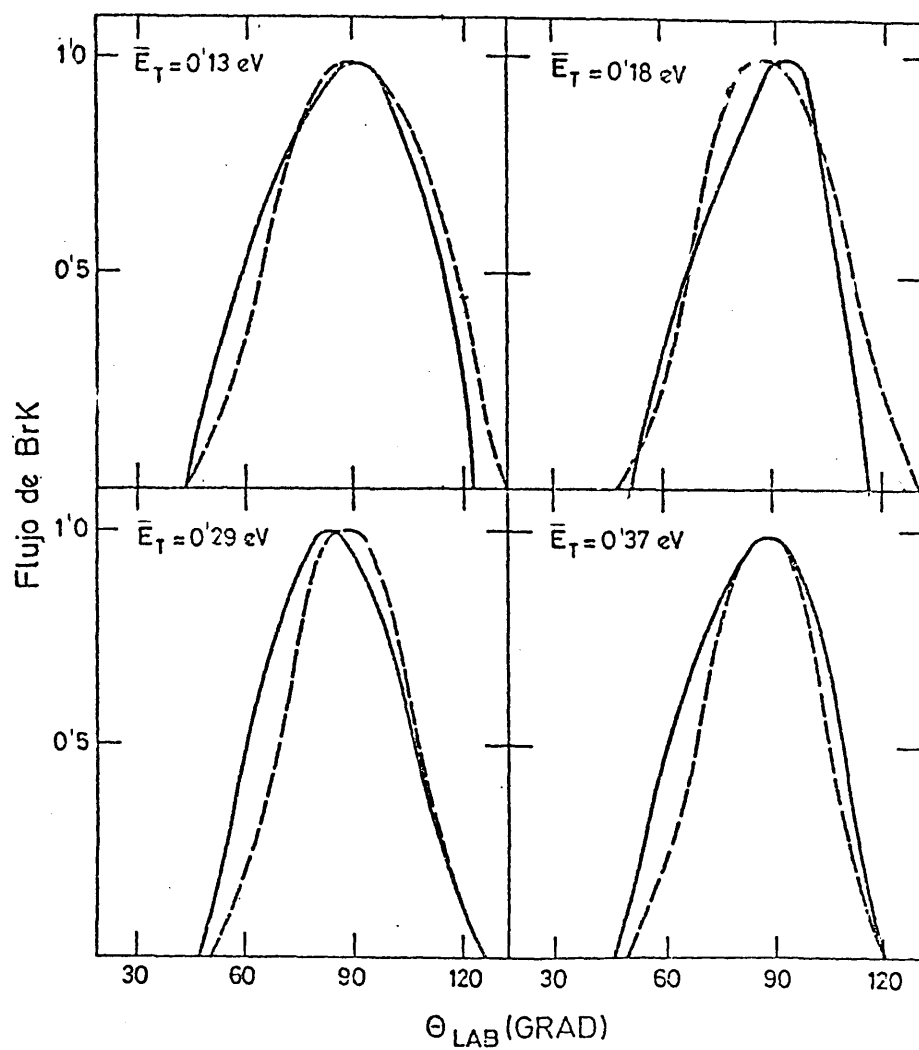


FIGURA 43

141

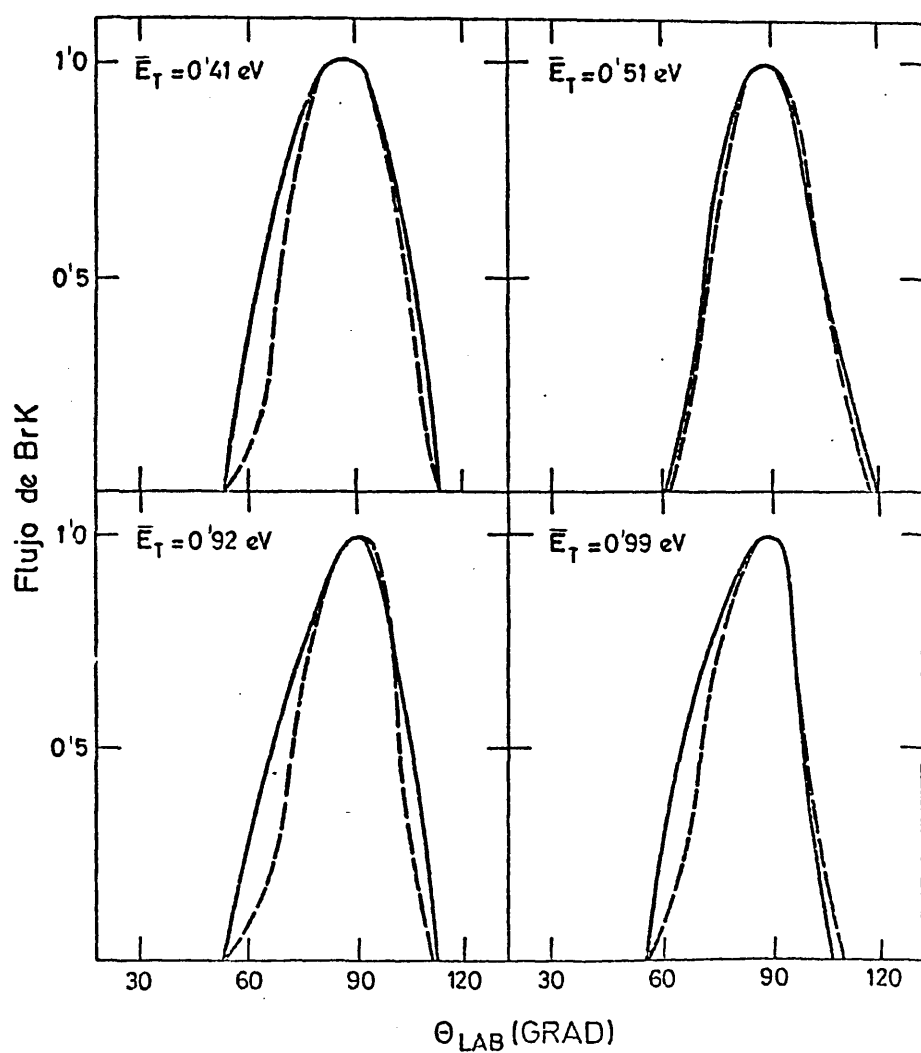


FIGURA 44

4.4.- SECCION EFICAZ REACTIVA. FUNCION DE EXCITACION

Integrando la ecuación (38) sobre las variables angulares en ambos miembros,

$$\int_{-\pi}^{\pi} I(\theta) d\theta = n_1 n_2 \Delta V \int_{v_1} \int_{v_2} v_r f(v_1) f(v_2) \sigma_R(v_r) dv_1 dv_2 \quad (44)$$

donde $\sigma_R(v_r)$ es la sección reactiva en función de la energía del choque. El primer miembro de esta expresión es el flujo reactivo total (i.e., la integral de nuestras distribuciones angulares). Teniendo en cuenta que la distribución de velocidades relativas es estrecha y suponiendo que σ_R es una función que varía con suficiente lentitud en el intervalo de velocidades relativas que se considera, podemos hacer:

$$\int_{-\pi}^{\pi} I(\theta) d\theta = F = n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_r \sigma_R(\bar{v}_r) \quad (45)$$

El flujo total se puede descomponer en dos funciones:

$$F = A^* I(\theta)_{\max} \quad (46)$$

donde A^* es el área total bajo la curva de distribución angular normalizada a la unidad en el máximo y $I(\theta)_{\max}$ es la señal máxima de KBr de la distribución angular.

A partir de (45) y (46) se tiene:

$$\sigma_R(\bar{v}_r) = \frac{A^* I(\theta)_{\max}}{n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_r} \quad (47)$$

Esta ecuación nos daría el valor absoluto de $\sigma_R(E_T)$ si se conocieran con precisión $I(\theta)_{\max}$, n_1 y ΔV . Tanto n_1 como $I(\theta)_{\max}$ son funciones de las respectivas eficiencias de detección (por bombardeo electrónico en el caso de n_1 y por ionización superficial en el caso de $I(\theta)_{\max}$). Estas eficiencias son función de las sustancias a detectar, y, en general, no se las puede determinar con precisión. Así mismo, ΔV (el volumen de colisión) solo puede conocerse aproximadamente aunque se sabe que es el mismo para todos los experimentos realizados en un mismo día. Así pues, la determinación del valor absoluto de $\sigma_R(E_T)$ a partir de (47) es inviable. Sin embargo, puede calcularse la variación relativa de $\sigma_R(E_T)$ con la energía del choque (función de excitación), magnitud de gran interés dinámico que nos mide la variación de la probabilidad de reacción con la energía de la colisión y que constituye el principal objetivo del presente trabajo.

La variación del área de la distribución angular normalizada a uno en el máximo, A^* , con la velocidad relativa del choque se muestra en la figura 45. Puede observarse que A^* es una función que decrece lentamente con la velocidad de la colisión reactiva. Este resultado era de esperar, ya que a medida que aumenta la energía cinética del choque disminuye el intervalo angular asequible a los productos dispersados. Así pues, la variación de A^* con v_r es esencialmente debida a factores cinemáticos como ya se indicó y como puede inferirse a partir de los diagramas de Newton.

En la figura 45 se representa también $S_{\max} = I(\theta)_{\max}/n_1 n_2$, es decir, la intensidad máxima de producto dispersado dividida por las densidades de los haces frente a \bar{v}_r . Esta división por las densidades se realiza para normalizar unos haces con otros.

En la evolución de S_{\max} con la velocidad está contenida la parte de información sobre la probabilidad de reacción independiente de los simples factores cinemáticos. Como puede verse, S_{\max} presenta un umbral a partir

del cual crece en toda la zona de energías estudiada. Teniendo en cuenta la definición de S_{\max} , la sección eficaz de reacción puede expresarse:

$$\sigma_R(E_T) \propto \frac{1}{v_r} A^* S_{\max} \quad (48)$$

En la tabla VII se muestran las características de los haces empleados, así como los valores de A^* , S_{\max} y $\sigma_R(E_T)$. En la figura 46 se ha representado la función de excitación de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$ en la zona de energías de 0'1 a 1 eV. También se ha representado en esta figura la aplicación a los resultados experimentales de los tres modelos teóricos dados por las ecuaciones (63) a (65) (vease el apartado 5.2.1.).

La normalización entre los experimentos de los distintos días se llevó a cabo buscando la mínima desviación del conjunto de los S_{\max} de un experimento con los anteriores

TABLA VII

ENERGIAS TRANSLACIONALES DE COLISION DE LOS HACES EMPLEADOS EN LOS EXPERI -
 MENTOS DE DISPERSION Y MAGNITUDES PARA EL CALCULO DE $\sigma_R(E_T)$.

HAZ ^{\$}	\bar{E}_T [§]	A* [†]	S _{max} [†]	$\sigma_R(E_T)$ [†]
1	0'10	91'0	0'6	6'5
2	0'13	85'4	0'4	3'6
3	0'14	77'6	2'6	20'6
4	0'18	75'5	6'0	42'7
5	0'21	78'0	6'2	41'5
6	0'22	84'8	5'3	37'3
7	0'26	71'1	8'7	47'2
8	0'27	68'3	8'0	40'8
9	0'29	71'8	7'2	39'2
10	0'34	77'9	8'4	43'3
11	0'34	71'8	8'8	41'8
12	0'37	76'0	10'7	51'8
13	0'41	67'0	10'0	40'4
14	0'50	64'0	9'8	34'6
15	0'51	58'3	13'0	41'0
16	0'92	61'4	16'4	39'1
17	0'99	55'0	17'0	35'4

\$ - Los números de los haces se refieren a los de la tabla IV

§ - Energía translacional media en eV

† - A*, S_{max} y σ_R en unidades arbitrarias. Los valores de σ_R tienen un error aproximado del 15% (véase la figura 45), excepto los de energías más bajas (<0'18 eV), que tienen un error mayor debido a la pequeña señal de dispersión reactiva.

FIGURA 45

EVOLUCION DE LAS FUNCIONES A^* Y S_{\max} CON LA VELOCIDAD RELATIVA DE COLISION

A^* es el área bajo la curva de distribución angular del producto dispersado normalizada a 1 en el máximo. Esta función presenta un descenso relativamente lento con la velocidad de la colisión debido a factores cinemáticos.

$S_{\max} = I(\theta)_{\max}/n_1n_2$, donde $I(\theta)_{\max}$ es la intensidad en el máximo de la distribución angular, n_1 la densidad del haz de C_2H_5Br y n_2 la del haz de potasio. Esta función contiene información sobre la variación de la reactividad con la energía de colisión. De su evolución depende fundamentalmente la forma de $\sigma_R(E_T)$. En nuestro caso es una función ascendente.

Ambas se representan en unidades arbitrarias.

Los círculos vacíos corresponden a haces de $C_2H_5Br + He$

Los cuadrados corresponden a $C_2H_5Br + H_2$

λh^7

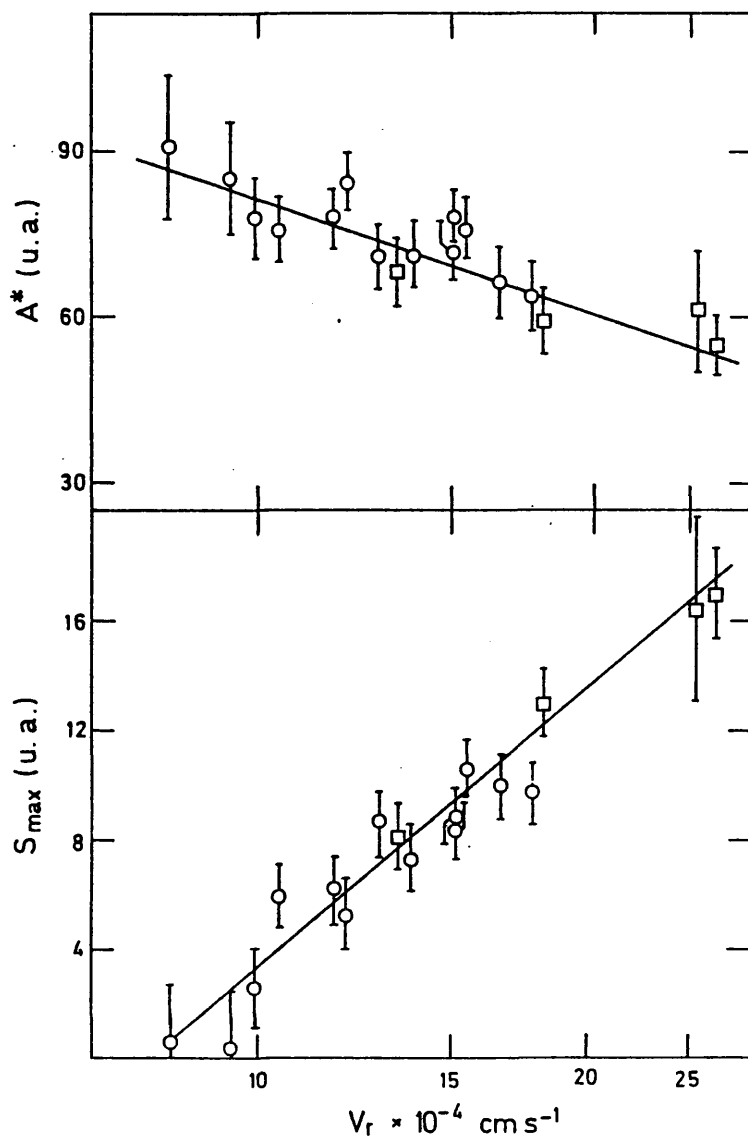


FIGURA 45

FIGURA 46

FUNCION DE EXCITACION DE LA REACCION $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$
EN LA ZONA DE ENERGIAS DE COLISION DE 0'1 A 1 eV.

Los puntos se han obtenido a partir de los datos de la tabla VII.

La línea continua es una línea suave trazada a través de los puntos experimentales.

La línea de trazos corresponde a la funcionalidad de Arrhenius (ecuación (63)), la línea de trazo y doble punto al modelo de Eu y Liu (ecuación (64)) y la línea de trazo y punto al modelo de la ecuación (65) (véase el apartado 5.2.1). Al aplicar estos modelos se han tenido en cuenta las distribuciones de energías de colisión correspondientes a los puntos experimentales (véase el apartado 3.5.). En todos los casos el mejor ajuste se consigue con una energía umbral $E_0 = 0'12 \pm 0'02$ eV.

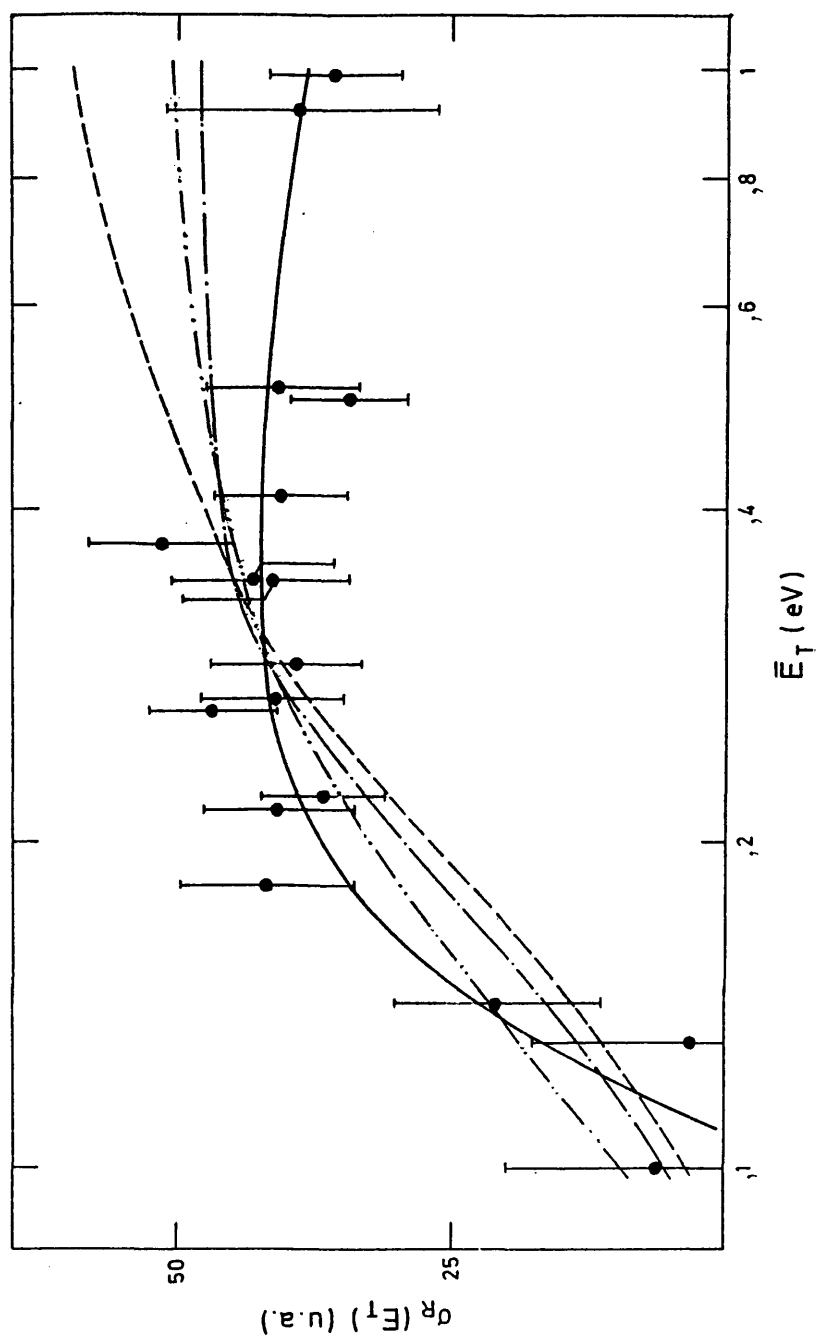


FIGURA 46

150

CAPITULO 5

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1.- SECCION DIFERENCIAL REACTIVA

Gran parte del apartado 5.1 puede encontrarse en la referencia 176 (véase el apéndice II)

5.1.1.- Mecanismo dinámico de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$

La medida de distribuciones angulares del producto dispersado en el sistema del laboratorio no permite, en principio, determinar la distribución angular en el sistema del centro de masas ni la distribución de velocidades de los productos. No obstante, existe una serie de sistemas cinemáticamente favorables^{115 191} en los que ha sido posible obtener las funciones de distribución (angular y de velocidad) en el centro de masas a partir de las distribuciones angulares de los productos dispersados en el laboratorio.

El sistema utilizado generalmente es el mismo aplicado en el capítulo 4, y consiste en suponer desacopladas las funciones de distribución angular y de velocidades en el centro de masas¹¹⁵ (véase la ecuación 39) y recobrar las distribuciones angulares medidas variando los parámetros de las distribuciones (C.M.) supuestas. Ejemplos de la aplicación de este procedimiento pueden encontrarse en las referencias^{121 177 178 192 193}. La imprecisión en la energía translacional media de los productos, \bar{E}_T^+ , obtenida en los mencionados trabajos, se estima en menos de 0.1 eV; la indeterminación en la forma de las distribuciones de energía translacional de los productos, $P(E_T^+)$ es, sin embargo, sensiblemente mayor, como queda claramente reflejado en la referencia¹⁹³ donde se utilizan las distribuciones $P(E_T^+)$ de formas sensiblemente distintas (una de ellas gaussiana y la otra maxwelliana modificada), pero con un valor igual de \bar{E}_T^+ . Ambas distribuciones conducen a ajustes igualmente satisfactorios de las distribuciones angulares medidas en el laboratorio. Las formas de las distribuciones $P(E_T^+)$

utilizadas en nuestros ajustes son las propuestas en¹⁷⁷; esta forma es similar a la de las funciones de distribución de energía translacional de los productos medidas por Rulis y Bernstein⁶² para la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{IK} + \text{CH}_3$ a bajas energías, como ya se indicó.

Los parámetros obtenidos para las reacciones objeto de nuestro estudio se muestran en la tabla VI. Como ya se mencionó, un mismo conjunto de parámetros basta para cubrir toda la zona de energías estudiada.

Las distribuciones angulares en el centro de masas para las reacciones $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) + $\text{K} \rightarrow \text{KX} + \text{C}_2\text{H}_5$ pueden verse en las figuras 41 y 42. Ambas presentan un máximo a 180° , es decir, el producto de la reacción aparece preferentemente dispersado en dirección opuesta al potasio incidente, y una marcada anisotropía, ya que prácticamente todo el producto dispersado aparece en el hemisferio comprendido entre 90° y 270° (C.M.). Estas dos características se observan en todas las reacciones estudiadas de esta familia (véase la tabla VI y las referencias^{84, 121, 177, 178, 192, 193}).

De la anisotropía en la distribución de los productos se puede deducir que la reacción transcurre mediante un mecanismo de tipo directo o "impulsivo", es decir, sin formación de un complejo de vida superior a un periodo de rotación ($\sim 10^{-12}$ s). Si se formase un complejo que pudiese rotar varias veces antes de dar lugar al producto final de la reacción, se perdería la memoria del choque inicial, y el producto dispersado presentaría una distribución isotrópica.

El máximo de dispersión reactiva a 180° (C.M.) indica que las colisiones reactivas son del tipo de "rebote" con un predominio del componente repulsivo del potencial, lo cual implica que la reacción se produce a distancias muy cortas.

En la tabla VI puede observarse que la anchura de las distribuciones

angulares en el centro de masas (dada por β) es mayor en las reacciones de los haluros de etilo que en las correspondientes de los haluros de metilo. Este hecho podría deberse a la existencia de un "par" durante la colisión reactiva, asociado con el mayor tamaño del grupo alquilo. Este "par", debido principalmente a la rotación libre del enlace C-C, tendería a hacer rotar el estado de transición $K^+ \cdots X^- \cdots R$. Shapiro y colaboradores¹⁹ han justificado un ensanchamiento similar en las distribuciones angulares C.M., mediante un efecto parecido en la familia de reacciones $M + X_2$ (M =álcali, X_2 =halógeno), aunque lo han explicado mediante configuraciones diferentes del estado de transición.

5.1.2.- Distribución energética de los productos

Los parámetros de las distribuciones energéticas obtenidos en el presente trabajo (véase la tabla VI) indican que una elevada fracción de la energía disponible aparece como energía translacional relativa de los productos. Esta característica es típica de una superficie de potencial repulsiva y se ha comprobado también en el resto de las reacciones estudiadas de la familia haluro de alquilo más álcali.

La energía translacional media de los productos se obtiene a partir de

$$\bar{E}_T = \int_0^1 E_T^+ P(r) dr \quad (49)$$

donde $P(r)$ es la función de la expresión (42).

Utilizando los valores de los parámetros que aparecen en la tabla VI se obtienen los siguientes resultados empíricos:

$$\bar{E}_T = (0.57/\text{eV})\bar{E}_T + (0.59/\text{eV}) \quad (50)$$

$$\bar{E}_T^i = (0.65/\text{eV})\bar{E}_T + (0.72/\text{eV}) \quad (51)$$

para las reacciones del bromuro y yoduro de etilo, respectivamente.

5.1.3.- Comparación de los resultados con modelos teóricos y con el resto de las reacciones de la familia $K + RX$ ($R=CH_3, C_2H_5$; $X=I, Br$) $\rightarrow KX + R$

Existen diversos modelos teóricos que tratan de explicar la dependencia de la energía translacional media de los productos con la energía cinética del choque. A continuación se resumen las características más importantes de estos modelos y se comparan sus resultados con los del análisis llevado a cabo en el presente trabajo.

En primer lugar consideraremos un modelo propuesto por Levine y colaboradores^{114, 164, 166}. En este modelo la distribución de energía translacional de los productos, $P(E_T^i)$, es cuadrática en el momento lineal final y viene dada por:

$$P(E_T^i) = P^0(E_T^i) \exp\{-\lambda_T(E_T^{1/2} - \epsilon^{1/2})^2 - \lambda_0\} \quad (52)$$

donde

$$P^0(E_T^i) = (15/4) E_T^{1/2} (E - E_T^i)/E^{5/2} \quad (53)$$

es la distribución estadística (o "prior" en la notación de Levine et al.^{195, 197}) Aquí E es la energía total accesible a los productos, es decir, la energía translacional del choque de los reactivos E_T más la exotermicidad máxima Q_{\max} ; λ_T es el parámetro de "sorpresa" translacional y mide la anchura de su función de distribución (la "sorpresa" viene dada por $I = \ln(P/P_0)$); ϵ es el valor de E_T^i para el que I adquiere su valor máximo y se obtiene

a partir de la representación lineal de la "sorpresa", I , frente a E_T^1 ; λ_0 es simplemente una constante de normalización.

En la referencia¹⁸ se muestra cómo la ecuación (52) ajusta un buen número de distribuciones angulares de productos de reacción. También se indica que la dependencia de ϵ con la energía puede representarse mediante $\epsilon^{1/2} = s E_T^{1/2} + R^{1/2}$, donde R y s son parámetros. Si se supone que el momento lineal final p' es el inicial p más un impulso añadido, se puede demostrar^{18, 19} que $s = (\mu'/\mu)^{1/2}$, donde μ y μ' son las masas reducidas de los reactivos y productos, respectivamente.

Para muchos sistemas, λ_T es lo suficientemente grande como para que la forma gaussiana de la "sorpresa" domine sobre la forma de la distribución "prior" (o estadística). En este caso pueden relacionarse los argumentos de las exponenciales (42) y (52) mediante:

$$\lambda_T \{E_T^{1/2} - \epsilon^{1/2}\}^2 \approx (\ln 2 / \alpha^2) (r - r^*)^2 \quad (54)$$

de donde pueden obtenerse $\epsilon = r^{*2} E \approx \bar{E}_T^1$ y $\lambda_T = \ln 2 / \alpha^2 E$.

En estas circunstancias puede escribirse:

$$\bar{E}_T^1 = (s E_T^{1/2} + R^{1/2})^2 \quad (55)$$

donde R puede obtenerse a partir del modelo impulsivo de Herschbach²¹ (véase más adelante):

$$R = (\mu_{R,X} / \mu') R_0 \quad (56)$$

R_0 representa la diferencia de energías entre la electroafinidad del halógeno y la energía de disociación del haluro de alquilo. El valor de R dado por la expresión (56) es el valor de E_T^1 en el límite $E_T = 0$.

Un modelo simple de esferas rígidas en el que se tiene en cuenta la conservación del momento angular^{16b} conduce a una dependencia lineal de \bar{E}_T' con \bar{E}_T , que viene dada por:

$$\bar{E}_T' = \frac{3(\bar{E}_T + Q_{\max})^2 - y^2 \bar{E}_T^2}{6(\bar{E}_T + Q_{\max}) - 3y\bar{E}_T} \quad \text{si } \bar{E}_T \leq Q_{\max}/(y-1) \quad (57)$$

donde $y = \mu/\mu'$, y

$$\bar{E}_T' = \frac{2}{3} (\bar{E}_T + Q_{\max}) \quad \text{si } \bar{E}_T \geq Q_{\max}/(y-1) \quad (58)$$

μ y μ' representan, como ya se dijo, las masas reducidas de reactivos y productos respectivamente.

Las predicciones de estos modelos, junto con los valores de \bar{E}_T' frente a \bar{E}_T , obtenidas a partir de los datos experimentales mediante las expresiones (50) y (51), se muestran en la figura 47.

Dado que la conducta de \bar{E}_T' frente a \bar{E}_T , obtenida mediante estas expresiones, es lineal (ya que bastó un mismo conjunto de parámetros para el ajuste de todos los puntos experimentales), solo se han representado algunos puntos.

El cuadrado lleno que aparece en la figura es el valor de \bar{E}_T' en el umbral de energía E_0 para la reacción, y se calcula utilizando el modelo modificado de fotodisociación, basado en el de Herschbach (véase más adelante), propuesto por Pang et al.²⁷, en el cual

$$E_u' = (\mu_{R,X}/\mu') (R_0 + E_0) \quad (59)$$

donde R es el radical alquilo, X el halógeno y μ' la masa reducida de los productos, es decir, del sistema $MX + R$.

En la tabla VIII se muestran los valores de $d\bar{E}_T'/d\bar{E}_T$ y los de E'_0 obtenidos experimentalmente y los predichos por los distintos modelos mencionados. Puede observarse que la energía translacional media de los productos presenta una fuerte dependencia con la energía translacional de colisión de los reactivos ($d\bar{E}_T'/d\bar{E}_T > 0.5$).

Se puede ver que el modelo modificado de esferas rígidas¹⁴⁶ constituye una representación satisfactoria de los datos experimentales.

El modelo propuesto por Levine y colaboradores (ecuaciones (52) y (55)) proporciona una buena representación de los resultados experimentales solamente si se utiliza el modelo modificado de fotodisociación¹⁷⁷ para obtener el valor de R y si se emplean valores empíricos del parámetro s más bajos que $s = (\mu'/\mu)^{1/2}$ (en la figura 47 se representan los resultados obtenidos con ambos valores de s).

Las discrepancias entre las $d\bar{E}_T'/d\bar{E}_T$ predichas por el modelo y las obtenidas a partir de los datos experimentales podrían interpretarse como una indicación de que la molécula RX no es tan rígida como se supone en el espíritu del modelo, que implica una mínima transferencia de momento lineal en la colisión.

Los valores de $d\bar{E}_T'/d\bar{E}_T$ de las reacciones de los haluros de etilo son menores que los de los correspondientes haluros de metilo, lo cual puede indicar que las colisiones son menos "impulsivas"¹¹⁴ al aumentar el tamaño del grupo alquilo. Parece como si el etilo guardase como energía interna una fracción de la exotermicidad mayor que el metilo en reacciones análogas; este resultado había sido sugerido hace tiempo en cálculos teóricos¹⁵⁹ y estudios experimentales^{84, 159}.

Herschbach²¹ propuso un modelo de "fotodisociación" para explicar la distribución angular y energética de los productos de las reacciones de la familia $M + RI \rightarrow IM + R$. De acuerdo con la indicación de M. Polanyi²⁰⁵,

TABLA VIII

RESUMEN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LA ENERGIA TRANSLACIONAL MEDIA Y AL MOMENTO LINEAL MAS PROBABLE DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES $K + RX$ ($R=CH_3$, C_2H_5 ; $X=I$, Br) $\rightarrow KX + R$.

Reacción	E_u /eV (s)		$d\bar{E}_T/d\bar{E}_T$		$P'_0/\text{\AA}^{-1}(+)$	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.		
$K + CH_3I$	0.64(c)	0'57(d);0'76(a)	0'7(b);0'9(c)	1-0'67(f);0'45(b)	10'6(c);11'8(c)	
$K + C_2H_5I$	0'72(h)	0'53(d);0'69(g)	0'65(h)	0'81-0'67(f);0'79(e)	13'5(h)	
$K + CH_3Br$	0'95(a)	0'76(d);0'68(a)	0'73(a)	1-0'67(f);0'48(e)	10'5(i)	
$K + C_2H_5Br$	0'65(h)	0'53(d);0'51(g)	0'57(h)	0'81-0'67(f);0'81(e)	12'6(h)	

- (s) E'_u corresponde a \bar{E}_T en el umbral de energía translacional E_0 de la reacción.
 (+) Calculado mediante la ec. (62) en el límite $\bar{E}_T=0$.
 (a) De la ref. 177a
 (b) De la ref. 121b
 (c) De las refs. 62, 115
 (d) De la ec. (57)
 (e) Del modelo dado en 164
 (f) De las ecs. (57) y (58). (Se dan los valores más alto y más bajo).
 (g) Obtenido mediante la ec. (59).
 (h) Resultados de este trabajo.
 (i) Estimado a partir de 177a

FIGURA 47

DEPENDENCIA DE LA ENERGIA TRANSLACIONAL MEDIA DE LOS PRODUCTOS \bar{E}_T' CON LA ENERGIA TRANSLACIONAL MEDIA DE LOS REACTIVOS PARA LAS REACCIONES $K + C_2H_5I \rightarrow IK + C_2H_5$ (Arriba) Y $K + C_2H_5Br \rightarrow BrK + C_2H_5$ (Abajo).

Los círculos se han obtenido a partir de los datos experimentales (véanse las ecuaciones (50) y (51).

La línea continúa se ha calculado mediante las ecuaciones (57) y (58).

La línea de trazos y doble punto se obtiene a partir de la ecuación (55) con $s = (\mu/\mu')^{1/2}$. La línea de trazos se obtiene mediante la misma ecuación, pero utilizando los valores empíricos $s = 0.3$ (arriba) y $s = 0.4$ (abajo).

El cuadrado negro corresponde al valor de E_0' dado por la ecuación (59).

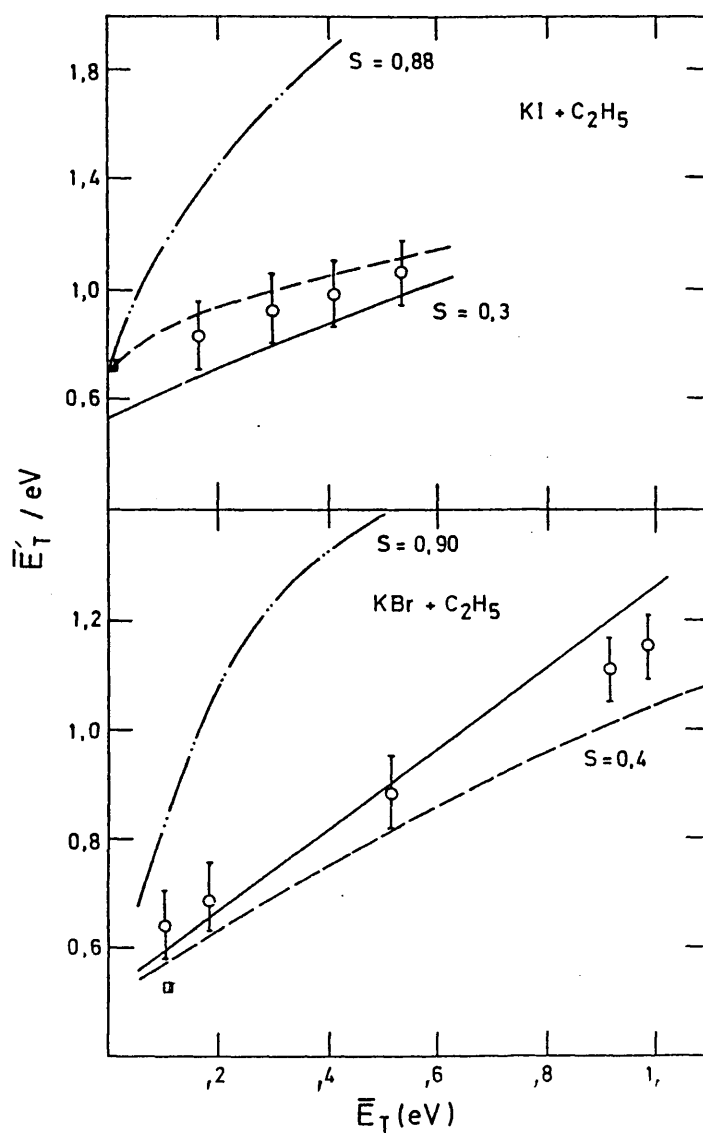
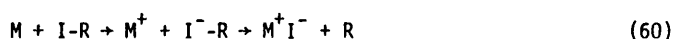


FIGURA 47

Herschbach sugirió que el primer paso de esta serie de reacciones viene dado por la transferencia electrónica



Para este tipo de sustancias, "el electrón entra en un orbital molecular fuertemente antienlazante con un nodo entre el átomo de carbono y el ión haluro, que es expulsado"²¹.

El modelo de Herschbach supone que las partículas han llegado al reposo en el momento en el que se produce la transferencia electrónica; en ese instante se genera bruscamente una energía repulsiva R entre el halógeno y el átomo de carbono adyacente. A partir de este momento, el haluro recién formado y el radical restante se repelen y la velocidad que adquiere el haluro al separarse viene dada por la conservación del momento lineal. En el límite impulsivo, el momento lineal del haluro alcalino recién formado solo depende de la masa del halógeno, de la del carbono adyacente (con sus hidrógenos) y de la energía repulsiva liberada. Así:

$$m_{MX} v_{MX} = (2\mu_{X,C}R)^{1/2} = (2\mu_{MX,R}E_I)^{1/2} \quad (61)$$

donde $\mu_{X,C}$ representa la masa reducida del halógeno y el carbono adyacente y R la energía repulsiva.

Si la aproximación contenida en (61) se cumple, el momento lineal de los productos formados debe ser similar para las reacciones de la familia de un haluro de diversos alquilos. Este es el caso para las reacciones de 13 yoduros de alquilo con diversos álcalis²⁰⁰, en las cuales se ha determinado experimentalmente la distribución de momentos lineales de los productos. El pico de las distribuciones de momentos medidas se encuentra entre 12 y 15 Å⁻¹. Tanto las medidas como la aplicación del modelo de Herschbach

están referidas a choques a energías térmicas (i.e., \bar{E}_T muy bajas) y no se prevee la variación de \bar{E}_T' con \bar{E}_T . De modo análogo, Bernstein y Wilcomb¹¹⁵ demostraron que las distribuciones de momentos lineales de los productos son similares en las reacciones de $K + CH_3I$, CF_3I ; $Ba + CH_3I$, CF_3I . Herschbach propone también una distribución de energía repulsiva de tipo gaussiano: $P(R) \sim \exp\{-(R-R_0)^2/(\Delta R)^2\}$, y para el cálculo de R_0 sugiere: $R_0 \sim EA(X) - D_0(X - R)$, donde $EA(X)$ representa la electroafinidad del halógeno y $D_0(X - R)$ la energía de disociación del enlace X-R. El valor de R_0 así obtenido puede corregirse restando la electroafinidad de la molécula de haluro de alquilo.

Mediante:

$$P' = (2\mu'E_T')^{1/2} \quad (62)$$

se puede pues determinar el momento lineal P' de los productos formados. El resultado de este cálculo para las reacciones $K + XR$ ($X = Br, I$; $R = CH_3, C_2H_5$) $\rightarrow XK + R$ puede verse en la tabla VIII para el caso en que $\bar{E}_T = 0$. Puede observarse que las diferencias entre los momentos lineales de una reacción con el radical metilo y la correspondiente del etilo son efectivamente pequeñas, pero ligeramente mayores en el caso del etilo. Un resultado similar puede también apreciarse en la figura 8 de la referencia 21, donde se observa que el pico de la distribución de momentos lineales se desplaza ligeramente hacia valores mayores al aumentar el tamaño del grupo alquilo. La coincidencia aproximada de los valores de P'_0 para las reacciones de bromuro y yoduro es fortuita en el espíritu del presente modelo y puede deberse al hecho de que el aumento en R al pasar del IR al BrR compensa la disminución en $\mu_{X,C}$ (véase la expresión (61)).

Así pues, el modelo de captura electrónica y "fotodisociación" de Herschbach explica la distribución angular de los productos en el centro de

masas y es capaz de predecir la similitud observada en las distribuciones de momentos lineales de los productos de las reacciones de la familia $RX + M$, donde X es el mismo halógeno y R y M distintos radicales alquilo y metales (alcalinos o alcalinotérreos), respectivamente.

5.2.- SECCION EFICAZ REACTIVA

5.2.1.- Energía umbral. Modelo de cruce iónico-covalente

En la figura 46 se muestra la función de excitación de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$. La obtención de esta función de excitación se describió en el capítulo 4. Se ha presentado una especial atención al umbral de reacción y a la zona de baja energía (< 0.5 eV) cercana a este umbral. Se midieron puntos a energías mas altas (~ 1 eV) para comprobar si se acentuaba el descenso que parecía iniciarse entre 0.4 y 0.5 eV; no se observó, sin embargo, una variación apreciable en la sección de reacción.

Existe una serie de modelos que conducen a expresiones analíticas simples para $\sigma_R(E_T)$ en la región posterior al umbral; hemos aplicado tres de estos modelos a nuestros datos experimentales:

(i)- El modelo de "la línea de los centros", según el cual¹², todas las trayectorias con energía radial suficiente para remontar la barrera de energía $V = E_0$ a $R = R_C$ dan lugar a reacción, dicho modelo conduce a la expresión:

$$\sigma_R = \pi R_C^2 \left(1 - \frac{E_0}{E_T}\right) \quad (63)$$

(ii)-El modelo de Eu y Liu²⁰¹, basado en un tratamiento cuántico de la dispersión, y dado por:

$$\sigma_R = \pi R_C^2 \left(1 - \frac{E_0}{E_T}\right)^{1/2} \quad (64)$$

(iii)- Un modelo modificado de esferas rígidas¹⁴⁸, que incorpora la conservación del momento angular total y en el cual la sección de reacción se expresa:

$$\sigma_R = \sigma_{LC} \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{E_T / (E_T + \eta_{max})}\right) \quad (65)$$

donde $y = \mu/\mu'$ y σ_{LC} representa la funcionalidad de la ecuación (63).

En la figura 46 se representa también la aplicación de estos modelos a la subida posterior al umbral observada en nuestra función de excitación. Al llevar a cabo los cálculos, se han tenido en cuenta las distribuciones de energía de colisión de nuestros experimentos (véase el capítulo 3). Los tres modelos reproducen los datos experimentales de energías más bajas, con un umbral óptimo $E_0 = 0.12 \pm 0.02$ eV. Las tres funcionalidades ajustan los puntos de baja energía dentro del error experimental.

En un estudio reciente, Wu¹⁷⁹ propuso un modelo basado en la captura electrónica por parte de la molécula para estimar las barreras de energía en las reacciones de átomos alcalinos con haluros de metilo. Este modelo supone que el ión CH_3X^- ($X = F, Cl, Br, I$) representa el estado inicial de los productos en el esquema de reacción $M + CH_3X \rightarrow CH_3X^- + M^+ \rightarrow MX + CH_3$, esquema análogo al propuesto por Herschbach (véase la ecuación (60)) en su modelo de "fotodisociación" para las reacciones de los yoduros de alquilo con álcalis.

En la aproximación de Wu, la barrera de energía es simplemente la energía necesaria para que se produzca la transferencia electrónica, y ésta viene dada por la diferencia de energías entre la intersección de las curvas iónica y covalente (CH_3X^-, CH_3X) y el estado vibracional fundamental de la molécula neutra.

Para aplicar este modelo a la presente reacción, hemos empleado las mismas funciones de energía potencial que utilizó Wu, es decir, un potencial covalente tipo Morse dado por:

$$V_{RX} = D_{RX}^0 (e^{-2B(r-r_0)} - 2e^{-B(r-r_0)}) \quad (66)$$

donde r_0 es la distancia internuclear de equilibrio, D_{RX}^0 es la energía de disociación clásica y β una constante relacionada con la frecuencia vibracional del modo de tensión del enlace X-R (en esta aproximación se considera el radical alquilo como un átomo) y con la masa reducida de la molécula mediante: $\beta = v_0(2\pi^2\mu/D_{RX}^0)^{1/2}$; y el potencial iónico propuesto por Wentworth y colaboradores¹⁸¹ a partir de sus experimentos de captura electrónica por parte de los haluros de alquilo (RX). Este potencial se expresa:

$$V_{RX^-} = -2kD_{RX}^0 e^{-\beta(r-r_0)} + D_{RX}^0 e^{-2\beta(r-r_0)} - EA(X) \quad (67)$$

y es esencialmente un potencial de Morse modificado con dos parámetros: k , un factor correctivo, y $EA(X)$, la electroafinidad del halógeno.

En la figura 48 se muestran las dos funciones de energía potencial para las moléculas de CH_3Br , C_2H_5Br y sus respectivos iones negativos en función de la distancia C-Br. Estas funciones se han calculado utilizando las ecuaciones (66) y (67) y los parámetros de la tabla IX. Los valores de k se obtuvieron a partir de la expresión de Wentworth (ecuación 15 de la referencia 181). En la tabla IX se dan también los valores de E_0 de la presente y de otras reacciones, obtenidos, según se indicó, como la diferencia entre las energías del punto de cruce y del nivel vibracional fundamental del pozo de Morse; también se muestran en esta tabla los umbrales de energía determinados experimentalmente para reacciones de esta familia.

La concordancia entre el valor experimental de E_0 obtenido en el presente trabajo y el calculado mediante el modelo es bastante buena.

El modelo de captura electrónica propuesto por Wu es capaz de predecir además las variaciones en la energía umbral que se observan experimen-

TABLA IX

VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA ENERGIA UMBRAL E_0 DE VARIAS REACCIONES Y PARAMETROS UTILIZADOS PARA SU CALCULO.

Sistema	$\nu_0(C-X)/cm^{-1}$	$r_0(C-X)/\text{\AA}^c$	D^0/eV^d	k^e	$E_0 \times 10^2/eV$	
					calc. f)	exp.
$CH_3Br + K$	611 ^{a)}	1'94	2'94	0'20	20	24 g)
$C_2H_5Br + K$	562 ^{b)}	1'94	2'84	0'24	10	12 h)
$CH_3Br + Rb$	611 ^{a)}	1'94	2'94	0'20	20	20 g)
$CH_3I + K$	533 ^{a)}	2'14	2'45	0'27	1'6	3'3 i)
$CH_3I + Rb$	533 ^{a)}	2'14	2'45	0'27	1'6	3'2 j)

a) De la ref.188a;b) De la ref.188b;c) De la ref.188c;d) De las refs.180,181;e) Valores obtenidos mediante la ecuación 15 de la ref.181;f) Valores de la presente estimación (véase el apartado 5.2.1);g) De la ref.177a;h) Resultado de este trabajo;i) De las refs.121,177b;j) De las refs.123,177b

FIGURA 48

CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL PARA CH_3Br Y $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ Y PARA SUS IONES NEGATIVOS EN FUNCION DE LA DISTANCIA C-Br.

Estas curvas se han obtenido mediante las ecuaciones (66) y (67), utilizando los parámetros de la tabla IX. En los círculos se muestra una ampliación de la zona de cruce.

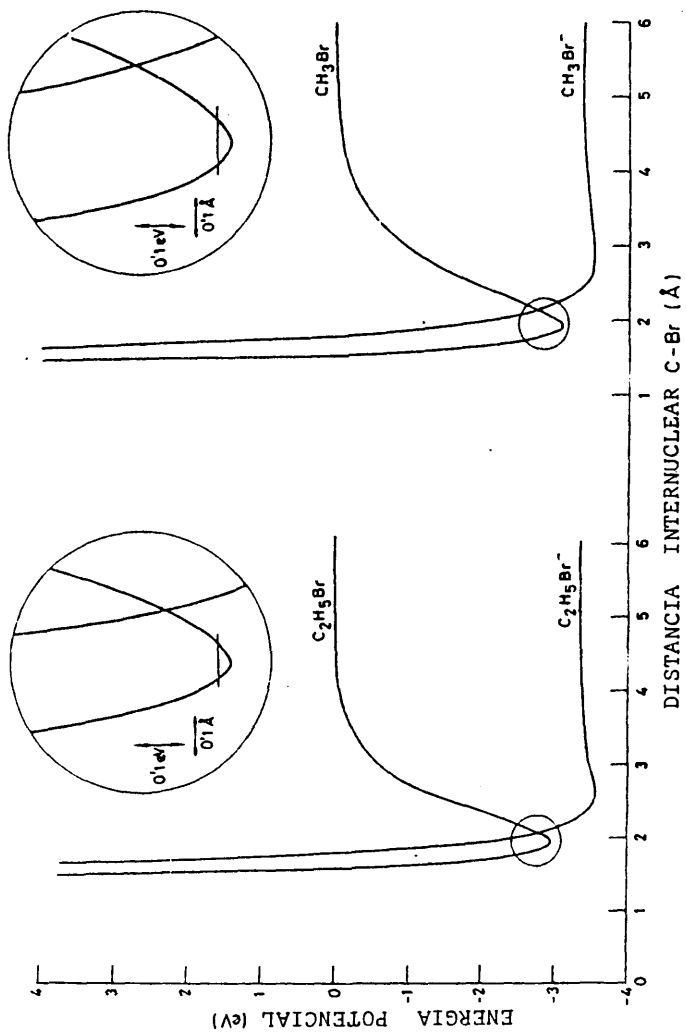


FIGURA 48

talmente al cambiar el bromo por el yodo o el grupo metilo por el etilo; no prevee sin embargo diferencia en la energía umbral para reacciones de la misma molécula con distintos átomos.

5.2.2.- Comparación con sistemas análogos

Tras la realización del presente trabajo, resulta interesante establecer una comparación entre los datos existentes sobre las funciones de excitación de diversas reacciones del tipo $RX + M \rightarrow MX + R$. En el momento actual se dispone de datos para $R = CH_3, C_2H_5$; $X = Br, I$ y $M = K, Rb, Xe^*(^3P_{2,0})$ (la semejanza entre el comportamiento químico de los álcalis y de los gases nobles en estados metaestables es conocida^{137,202}). En la figura 49 puede verse un ejemplo de esta notable similitud). Existen también datos sobre la dependencia con la energía de colisión de los procesos de captura electrónica disociativa por parte de las moléculas de haluro de alquilo. En la tabla X se describen las principales características de la excitación translacional para esta serie de sistemas; entre ellas pueden destacarse los siguientes "caracteres de grupo":

(i)- Efecto del átomo atacante. Tal y como se indicó en un trabajo reciente¹³⁹, para una misma molécula RX la energía umbral E_0 decrece según la secuencia $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ (ó Xe^*). Esta evolución de E_0 se ha explicado mediante una distorsión del pozo de potencial^{179,203,204} ("pre-stretching"), asociada con una transición fuera de la distancia de "salto" electrónico vertical, que reduciría la electroafinidad (negativa) de la molécula y favorecería el ataque de un átomo más pesado a una energía de colisión dada.

(ii)- Efecto del halógeno. Las funciones de excitación de los yoduros de alquilo (con álcalis y xenon metaestable) y las de sus procesos de captura electrónica presentan umbrales muy pequeños o nulos; en algunos casos un máximo a energías bajas ($E_T < 0.2$ eV) y en todos los casos un pronunciado descenso con la energía en la zona entre 0.2 y 0.5 eV.

Las correspondientes funciones de excitación de los bromuros de alquilo muestran umbrales más altos, un comportamiento creciente con la energía en la zona comprendida entre 0.1 y 0.4 eV y una posterior estabilización o, en todo caso, un máximo más suave que los que aparecen en el caso de los compuestos de yodo. (Véase la tabla X).

En la figura 49 puede verse claramente este "efecto del halógeno". Obsérvese la estrecha semejanza entre las funciones de excitación de $K + C_2H_5Br$ y $Xe^* + CH_3Br$.

En un estudio anterior¹²⁵ llevado a cabo en nuestro laboratorio se asociaba el descenso observado en $\sigma_R(E_T)$ de la reacción $K + C_2H_5I$ al aumentar la energía de colisión con el carácter repulsivo de la superficie de energía potencial, y concretamente con el hecho de que una proporción mayor de las trayectorias "volvían a cruzar" hacia el canal de entrada a medida que aumentaba la energía de colisión.

Si esta representación es correcta, el cambio de halógeno $I \rightarrow Br$ no solo modificaría el umbral de la reacción "aumentando su valor", sino que también produciría una variación neta en la forma de la superficie de energía potencial, variación que consistiría en un desplazamiento del "punto de silla" hacia el "valle" de salida, con lo cual las trayectorias reactivas no volverían a cruzar al canal de entrada, al menos en la zona de energía estudiada. La posibilidad de un cambio semejante en la superficie de potencial no se encuentra en el momento actual documentada con cálculos fiables en el caso de nuestros sistemas; quizá la analogía más próxima es-

TABLA X

COMPARACION DE $\sigma_R(E_T)$ PARA PROCESOS REACTIVOS Y DE CAPTURA ELECTRONICA DI-SOCIATIVA DE VARIOS SISTEMAS *.

Proceso	ESEC ^{a)}	$E_o^b) \times 10^2$	$E_{max}(E_{min})^c)$	Referencia
K+CH ₃ I→KI+CH ₃	A,D	3'3	0'18	121, 177b
Rb+CH ₃ I→RbI+CH ₃	D,A	3'2	-- (0'9)	123a, 177b
Xe*+CH ₃ I→XeI*+CH ₃	D	<6'2		138, 139
e+CH ₃ I→CH ₃ +I ⁻	A,D	0'0	0'15	182
K+C ₂ H ₅ I→KI+C ₂ H ₅	D			125
K+CH ₃ Br→KBr+CH ₃	A ^{d)}	24'0		177a
Rb+CH ₃ Br→BrRb+CH ₃	A ^{d)}	20'0		177a
Xe*+CH ₃ Br→XeBr*+CH ₃	A,D	7'2	0'62	138
e+CH ₃ Br→Br ⁻ +CH ₃	A,D		0'35	182
K+C ₂ H ₅ Br→KBr+C ₂ H ₅	A	12'0		presente trabajo
e+C ₂ H ₅ Br→Br ⁻ +C ₂ H ₅	A,D	26'0	0'76	183

* Todas las unidades de energía están en eV

a) Evolución de la sección con la energía de colisión. A(D): Aumenta (disminuye) con E_T

b) Umbral de energía

c) $E_{max(min)}$: Valor de la energía de colisión en el que σ_R presenta un máximo (mínimo)

d) Obtenido a partir de datos de dispersión en el plano de cruce de los haces, únicamente. (Véase la referencia 177a)

FIGURA 49

EFECTO DEL CAMBIO DE HALOGENO EN LA FUNCION DE EXCITACION

En esta figura se compara la función de excitación de la reacción $K + C_2H_5Br \rightarrow BrK + C_2H_5$ (arriba, a la izquierda) medida en este trabajo, con las de algunos sistemas análogos.

Abajo a la izquierda puede verse la función de excitación de la reacción $Xe^* + CH_3Br \rightarrow BrXe^* + CH_3$ (ref. 139).

A la derecha aparecen las funciones de excitación de $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ (círculos llenos, ref. 121) y de $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$ (círculos vacíos, ref. 125).

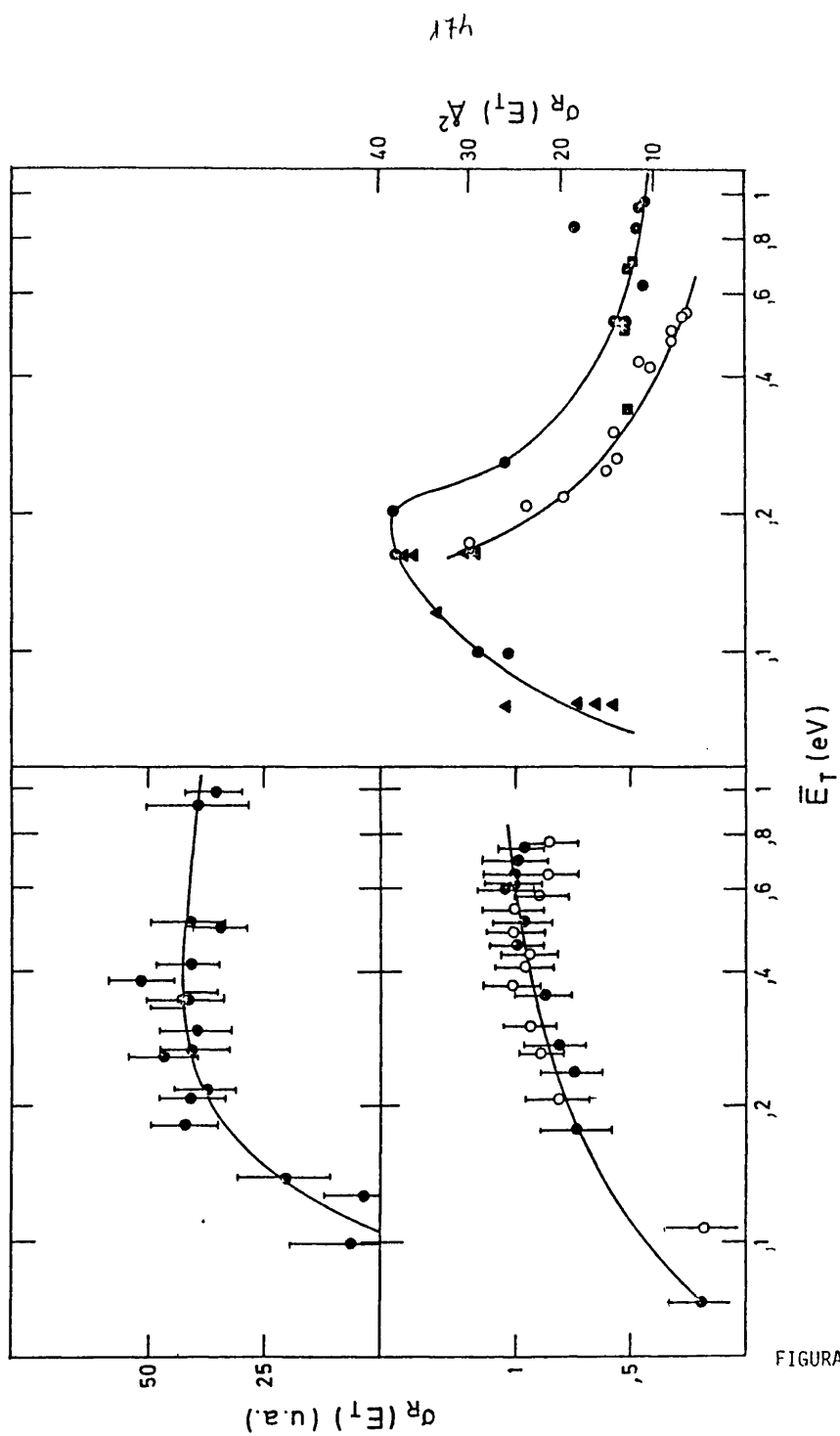


FIGURA 49

té en las superficies de energía potencial de las reacciones $K + XH \rightarrow KX + H$ ($X = F, Cl, Br$), calculadas por Shapiro y Y. Zeiri¹⁹⁴ mediante un nuevo método semiempírico de enlace de valencia. En sus cálculos se muestra que el "punto de silla" cambia del valle de entrada al de salida y que la altura de la barrera aumenta al disminuir el número atómico del halógeno.

La semejanza a baja energía (i.e., $E_T < 0.4$ eV) entre la forma de las funciones de excitación para la reacción con álcalis y Xe^* y para el proceso de captura electrónica disociativa por parte de las moléculas de haloalquilo sugiere que el mecanismo de "salto" electrónico, propuesto hace tiempo por M. Polanyi²⁰⁵ como paso inicial de estas reacciones, no solo determina el umbral (modelo de Wu) y la distribución angular y energética de los productos en la zona de energías térmicas (modelo de "fotodisociación" de Herschbach), sino que influye en la forma de la función de excitación, al menos en la región cercana al umbral.

(iii)- Efecto del grupo alquilo. En el apartado 5.1 y en las tablas VI y VIII se indicaron los efectos del cambio $CH_3 \rightarrow C_2H_5$ en la sección diferencial de reacción. Estos efectos eran: (a) un aumento en la anchura de la distribución angular de KX en el centro de masas y (b) una disminución de la fracción de la exotermicidad que aparece como energía translacional de los productos.

A estos efectos hay que añadir una disminución en el umbral de energía necesario para la reacción al cambiar el grupo metilo por el etilo. Esta conducta es similar a la que se observa al aumentar el tamaño del átomo atacante.

116

CAPITULO 6

RESUMEN Y CONCLUSIONES

6.1.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha medido la función de excitación de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$ en la zona de energías de colisión comprendida entre 0'1 y 1 eV. Se ha estudiado con especial detalle la zona de baja energía (<0'5 eV) cercana al umbral de reacción. Se realizaron medidas a energía más alta para comprobar si se acentuaba el descenso que parecía iniciarse entre 0'4 y 0'5 eV. Esta función de excitación es la primera medida directamente para la reacción de un metal alcalino con un bromuro de alquilo.

Con el fin de obtener la mencionada función de excitación, se han medido las distribuciones angulares del producto KBr. Procedente de los choques de los átomos de un haz térmico de potasio con las moléculas de diversos haces supersónicos de bromuro de etilo formados en la expansión hidrodinámica de mezclas de esta sustancia con distintas cantidades de hidrógeno y helio.

Para caracterizar los haces, se han medido sus distribuciones angulares y sus densidades relativas; así mismo, se ha comprobado el carácter efusivo de la fuente de potasio y se han medido mediante la técnica del tiempo de vuelo, las distribuciones de velocidad de los haces supersónicos empleados en los experimentos de dispersión reactiva.

Del análisis de las distribuciones angulares del producto dispersado medidas en el sistema del laboratorio se han obtenido las correspondientes distribuciones angulares y de velocidad en el sistema del centro de masas. Se ha completado el análisis análogo para el yoduro potásico formado en la dispersión reactiva de yoduro de etilo mas potasio, análisis que se inició en un estudio anterior en nuestro laboratorio.

Podemos clasificar en dos grupos los datos obtenidos: (a) los referentes a la sección diferencial de reacción, y (b) los referentes a la sección to-

tal de reacción. De los primeros podemos extraer las siguientes conclusiones:

1.- La reacción estudiada transcurre mediante un mecanismo directo, de rebote; una fracción elevada de la exotermicidad aparece como translación de los productos y la distribución angular de éstos en el centro de masas presenta una marcada anisotropía. Ello implica que las colisiones reactivas duran menos de 10^{-12} s (lo cual excluye la formación de un complejo de larga vida), y que predomina en los choques reactivos la parte repulsiva del potencial. Estas características son comunes a todas las reacciones de haluros de alquilo mas metal alcalino estudiadas hasta ahora.

2.- La anchura de la distribución angular en el sistema del centro de masas del producto BrK dispersado en esta reacción es similar a la del IK de la reacción $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5\cdot$ y sensiblemente mayor que la del BrK de la reacción $CH_3Br + K \rightarrow KBr + CH_3\cdot$

La mayor anchura de las reacciones en las que interviene el grupo etilo puede deberse a la existencia de un "par" durante la colisión reactiva asociado con la rotación interna del enlace C-C.

3.- La fracción de la exotermicidad que aparece como translación en las reacciones de bromuro y yoduro de etilo mencionadas es inferior a la de las correspondientes reacciones de yoduro y bromuro de metilo, lo cual indica que el radical etilo conserva como energía interna una fracción de la exotermicidad mayor que el metilo

Los datos relativos a la sección total de reacción y la comparación con sistemas análogos nos conducen a su vez a las siguientes conclusiones:

4.- La función de excitación de esta reacción presenta un umbral a $0'12 \pm 0'02$ eV, una posterior subida brusca hasta 0'2 eV y una estabilización con un ligero descenso en la zona comprendida entre 0'4 y 1 eV.

5.- La comparación de la presente función de excitación con las de sistemas análogos nos permite observar que existe "características de grupo" en las funciones de excitación de los procesos del tipo $A + RX \rightarrow AX + R$ (A= metal alcalino, gas noble en estado metaestable ó electrón; R= radical alquilo; X=halógeno) . Estas características pueden resumirse como sigue:

-- El umbral de reacción disminuye al aumentar el tamaño del átomo atacante o del grupo alquilo.

-- Las funciones de excitación de reacción y de captura electrónica de los yoduros de alquilo presentan energías umbrales nulas o muy cercanas a cero, un máximo (si existe) a energías menores de 0'2 eV y un descenso pronunciado entre 0'2 y 0'5 eV. Las correspondientes funciones de excitación de los bromuros de alquilo muestran umbrales mayores y ascensos en la zona comprendida entre 0'1 y 0'4 eV aproximadamente.

6.- El modelo de Wu, que supone que la barrera energética para la reacción viene dada por la barrera para la captura electrónica por parte de la molécula, predice bastante bien los umbrales de las reacciones $RX + M$ (concretamente para la reacción estudiada en este trabajo, el umbral predicho es de 0'10 eV y el medido de $0'12 \pm 0'02$ eV). El modelo da cuenta de las diferencias observadas entre los umbrales de yoduros y bromuros y entre los de los haluros de metilo y etilo.

Finalmente cabe destacar que la similitud observada entre las funcio

nes de excitación de reacción y de captura electrónica disociativa sugiere que el estado electrónico RX^- juega un papel crucial en la reactividad de estas sustancias, al menos a bajas energías de colisión.

La concordancia entre los umbrales de reacción determinados experimentalmente y los predichos por el mencionado modelo de Wu basado en la captura electrónica, proporciona un apoyo decisivo a esta suposición.

6.2.- SUGERENCIAS

La captura electrónica por parte de una molécula como paso desencadenante de una reacción, se ha utilizado para explicar las de los metales alcalinos con halógenos (mecanismo de "arpón"). La transferencia electrónica en estos casos es muy favorable, ya que las moléculas de halógeno presentan una elevada electroafinidad positiva y el "salto" del electrón se produce a grandes distancias.

En las reacciones que nos ocupan, la electroafinidad de las moléculas es pequeña y negativa y la captura se produce a distancias muy cortas, cuando las partículas reaccionantes están en contacto. A este respecto es interesante el hecho de que el estado electrónico RX^- de la molécula juegue un papel tan importante como sugieren los resultados comentados, ya que en estas condiciones cabría esperar que los estados electrónicos del sistema relevantes para la reacción difiriesen bastante de los de la molécula aislada.

Teniendo esto en cuenta, sería interesante realizar una serie de experimentos encaminados a completar el cuadro de las "características de familia" mencionadas y a establecer la relación entre estas características y la captura electrónica. Esta serie de experimentos incluiría:

- 1)- la medida de funciones de excitación de reacciones $M + RX \rightarrow XM + R$ para distintos metales (Na, Ba,...) con el fin de añadir datos sobre el efecto del átomo atacante, efecto que consiste, como ya se indicó, en la reducción del umbral para las reacciones de una misma molécula XR al aumentar el tamaño del átomo mencionado.
- 2)- La medida de funciones de excitación de reacciones del tipo de las descritas para distintos sustituyentes alquilo. Debería probarse tanto el efecto de una masa mayor como el de un cambio en la coordinación del

carbono unido al halógeno (i.e., probar la secuencia carbono primario, secundario, terciario); estos estudios permitirían comprobar los resultados del presente trabajo, que indican que el cambio metilo→etilo implica una mayor fracción de la exotermicidad como energía interna de los productos.

- 3)- La ampliación de las zonas de energía estudiadas en las funciones de excitación tanto hacia energías más bajas, con el fin de determinar el umbral o al menos de acotarlo con mayor precisión, en aquellas reacciones en las que no se ha encontrado; como hacia energías más altas para buscar otras características de la excitación translacional (por ejemplo, mínimos como el encontrado a 0'9 eV en la reacción del rubidio más yoduro de metilo).
- 4)- Excitar internamente las moléculas de RX, determinar el efecto de esta excitación en la reactividad y relacionar los efectos observados con el mecanismo propuesto de captura electrónica.

APENDICE I

PROGRAMA PARA EL TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE "TIEMPO DE VUELO"

Mediante el presente programa (DDV1) se obtienen los parámetros de las distribuciones de velocidad (velocidad más probable y número de Mach) de los haces supersónicos a partir de las distribuciones de tiempos de llegada registrados directamente en la pantalla del osciloscopio.

El programa realiza la integración numérica de la expresión (18) utilizando la función de apertura dada por (16). La distribución de tiempos de llegada que utilizá está relacionada mediante (15) con la distribución de velocidades de las moléculas del haz supersónico expresada en (9). Se tiene en cuenta también el tiempo que tardan los iones desde su formación hasta que son colectados.

Las distribuciones así obtenidas se comparan con las medidas directamente en la pantalla del osciloscopio.

El error de la aproximación se calcula como suma de las diferencias en valor absoluto entre los puntos de la distribución distorsionada simulada y los de la distribución medida.

El programa prueba valores sucesivos de los parámetros (velocidad más probable y número de Mach) hasta que el error de la aproximación sea menor o igual que el error experimental.

Los datos utilizados por el programa son:

S(I) - Distribución de tiempos de llegada (distorsionada) medida directamente

S_{MAX} - Valor del máximo de la mencionada distribución.

ERE - Error experimental calculado a partir del error ER de cada punto.

G(I) - Distribución de tiempos de llegada (distorsionada) simulada (ecuación (18)).

TT - Intervalo total de tiempo a tener en cuenta. Los interva-

los de tiempo entre punto y punto se calculan a partir de
TT mediante DELT

TION - Tiempo que tardan los iones desde el ionizador hasta ser
colectados.

TAU - Tiempo de apertura (dado por (17)).

GAM - Cociente de calores específicos.

L - Distancia de vuelo.

VH - Velocidad más probable (de la ecuación (9)).

M - Número de Mach

La función DTL(X) es la distribución de tiempos de llegada (no distorsionada) relacionada con la de velocidades (9) mediante (15).

La función FA(X) es la función de apertura dada por (16).

El resultado de la aplicación de este programa para la obtención de los parámetros de la distribución de velocidades de un haz supersónico de argon se ilustra en la figura 14.

FCRTRAN IV G LEVEL 21

MAIN

DATE = 79305

19/43/25

```

0001      DIMENSION S(100),G(100), SA(100), GN(100), GNM(100)
0002      REAL M,L,L1,L2,PF
0003      COMMON L,ALFA,VF,TAL,T
0004      READ(5,1) (S(I),I=1,50)
0005      1  FCN=AT(EFIC.3)
0006      READ(5,2) SPAX,TICN,TAU,TT,ZI,FAP,ER
0007      2  FCN=AT(7FIC.5)
0008      READ(5,1) GAM,L,VF,ZVH,DVH,M,ZM,DM
0009      WRITE(6,3)
0010      3  FCN=AT(1H1///25),*CONVOLUCION DE TIEMPO DE VUELO*)
0011      CCE=0.
0012      CCI=C.
0013      CCM=C.
0014      CCV=0.
0015      DIS=1.
0016      DELT=(TT/50.)*((1C.**(6))
0017      WRITE(6,39) DELT
0018      29  FCN=AT(1CX,F12.1C)
0019      ERE=C.
0020      DC 4 I=1,50
0021      SN(I)=S(I)/SMA)
0022      CCI=SN(I)-FAP
0023      IF(CCI) 4,4,5
0024      5  ERE=ERE+ER/SMA)+ER*(S(I)/(SMA**2))
0025      4  CONTINUE
0026      6  CCF=CCI-ZI
0027      IF(CCF) 7,8,8
0028      7  ALFA=(VF/P)*SGFT(2./GAM)
0029      GMAX=C.
0030      I=1
0031      T=(C.-TICN)*(1C.**(6))
0032      9  CC2=50.-FLCAT(1)
0033      IF(CC2) 11,10,10
0034      10  IF(T) 12,13,13
0035      12  G(I)=0.
0036      16  I=I+1
0037      T=T+DELT
0038      GC TC 9
0039      13  L1=T-C.5*TAL*(1C.**(6))
0040      L2=T+G.5*TAL*(1C.**(6))
0041      CALL SIFPS(L1,L2,C1)
0042      G(I)=01
0043      CC3=G(I)-GMAX
0044      IF(CC3) 14,14,15
0045      15  GMAX=G(I)
0046      14  GC TC 16
0047      11  CONTINUE
0048      ERE=0.
0049      DC 17 I=1,50
0050      27  GN(I)=G(I)/GMA)
0051      CC4=SN(I)-FAP
0052      IF(CC4) 17,17,18
0053      18  EMA=ERA+MS(SGN(I)-SN(I))
0054      17  CONTINUE
0055      CC5=CCE-1.
0056      IF(CC5) 19,20,20
0057      20  CCE=ERAP-ERA
0058      IF(CC6) 21,21,15

```

FCRTRAN IV G LEVEL 21

MAIN

CATE = 79305

19/43/25

```

CC59      15  ERAP=ERA
0060      MF=M
0061      VF=VH
0062      DC 33 1=1.5C
0063      33  GN(I)=GN(I)
0064      21  CCE=1.
0065      CCI=CIS-1.
0066      IF(CCI) 22,23,23
0067      22  CCB=CCV-2C.
0068      IF(CCB) 24,24,25
0069      24  CCV=CCV+1.
0070      VF=VH+CVH
0071      GC TC 7
0072      25  P=PF
0073      VF=VVF
0074      ZP=ZP/2.
0075      M=M-ZP/2.
0076      CP=ZM/2C.
0077      CCV=0.
0078      DIS=1.
0079      CCI=CCI+1.
0080      GC TC 6
0081      23  CCS=CUM-2C.
0082      IF(CCS) 26,26,27
0083      26  CCH=CCP+1.
0084      M=M+DM
0085      GC TC 7
0086      27  VF=VHF
0087      M=MF
0088      ZV=ZVH/2.
0089      VF=VF-ZVH/2.
0090      CV=ZVH/20.
0091      CCH=C.
0092      CIS=0.
0093      CCI=CCI+1.
0094      GC TC 6
0095      8  WRITE(6,28)
0096      28  FORMAT(//35X,'I',10X,'SN',10X,'GN',//)
0097      DC 29 1=1.5C
0098      T=C.+FLCAT(I)*CELT-CELT
0099      29  WRITE(6,30) T,SN(I),GN(I)
0100      30  FORMAT(30X,3(F5.6,5X))
0101      WRITE(6,31)
0102      31  FORMAT(//25X,'ERRCH EXPERIMENTAL',10X,'ERRCH APROXIMACION'//)
0103      WRITE(6,32) EFE,ERAP
0104      32  FORMAT(20X,F10.5,20X,F10.5)
0105      WRITE(6,34)
0106      34  FORMAT(//25X,'MPACH',20X,'VHIDR')
0107      WRITE(6,35) PF,VVF
0108      35  FORMAT(//25X,F6.2,21X,F10.3)
0109      STOP
0110      END

```

FORTRAN IV G LEVEL 21

SIMPS

DATE

```

C001      SLERCTINE SIMPS(A,B,SIM)
C002      REAL M,L,L1,L2,PF
C003      COMMON L,ALFA,VF,TAL,T
C004      H=ABS((A-B)/2G.)
C005      C=E-I
C006      SI=CTL(A)*FA(A)
C007      1  A=A+H
C008      G=4*CTL(A)*FA(A)
C009      SI=SI+G
C010      A=A+H
C011      VEF=C-A
C012      IF(VER) 2,2,3
C013      3  C=2.*CTL(A)*FA(A)
C014      SI=SI+C
C015      GC TC 1
C016      2  SI=SI+CTL(A)*FA(A)
C017      SIP=(H/2.)*SI
C018      RETLN
C019      END

```

FORTMAN IV G LEVEL 21		DTL	CATE
0001		FUNCTION CTL(X)	
0002		REAL P,L,L1,L2,PF	
0003		COMMON L,ALFA,V,TAL,T	
0004		F1=(L/ALFA)**3	
0005		F2=F1/(X**4)	
0006		F3=(L/X)-VH	
0007		F4=(F3**2)/(ALFA**2)	
0008		VER1=F4-1CC.	
0009		IF(VER1) 1,1,2	
0010	2	CTL=C.	
0011		GC TC 3	
0012	1	F5=EXPI-F4)	
0013		CTL=F2+F5	
0014	2	RETURN	
0015		END	

FCRTRAN IV G LEVEL 21

FA

CATE

```
0001 FUNCTION FA(X)
0002 REAL P,L,L1,L2,PF
0003 COMMON L,ALFA,VF,TAL,T
0004 FA1=(3.1416*(X-T))/(TAU*(1C.**(-6)))
0005 FA=CCS(FA1)
0006 RETURN
0007 END
```

191

APENDICE II

COMUNICACIONES A CONGRESOS Y PUBLICACIONES
RELACIONADAS DIRECTAMENTE CON EL PRESENTE
TRABAJO

-1-

PUESTA A PUNTO DE LA MAQUINA DE HACES
MOLECULARES Y PRIMEROS EXPERIMENTOS

COMUNICACION PRESENTADA EN EL CONGRESO
CELEBRADO CON MOTIVO DEL LXXV ANIVERSARIO
DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FI
SICA Y QUIMICA 27, 57 (1978) MADRID.
(Referencia 168)

CONSTRUCCION Y PUESTA A PUNTO DE UNA MAQUINA DE HACES MOLECULARES

A. González Ureña, F.J. Aoiz, F.L. Tabarés, V. Sáez y V.J. Herrero
Departamento de Química Física. Facultad de Química. Universidad Complutense. Madrid-3

Instituto de Química Física Rocasolano. C.S.I.C. c/Serrano, 119, Madrid-6.

INTRODUCCION

Se describe, brevemente, las características generales de una máquina de haces moleculares(1), diseñada por nosotros, construida en el Taller Mecánico de la Universidad Complutense e instalada en el Departamento de Química Física de la Facultad de Química. En la configuración actual dicha máquina sirve para estudiar reacciones químicas, a escala molecular, producidas por colisión de dos haces moleculares. Además del mecanismo de la reacción, la distribución angular y energética de los productos, puede obtenerse la sección eficaz reactiva, su dependencia con la energía translacional de los reactivos, energía de barrera, etc. La versatilidad de los módulos que componen dicha máquina permiten otras configuraciones o aplicaciones para el estudio de otros aspectos de la dispersión atómica y/o molecular.

BREVE DESCRIPCION DE LA MAQUINA CENTRAL

Un esquema horizontal simplificado puede verse en la Figura 1 (los equipos periféricos no se indican). La máquina tiene unas dimensiones de 1,50 m x 0,80 m x 0,5 m, aproximadamente, y el equipo de vacío instalado debajo otro tanto igual.

En líneas generales dicha máquina consta de 5 cámaras bombeadas por difusoras de 400 a 1000 l/seg. con las que gracias a un bombeo diferencial(1), dos haces moleculares se forman, coliman y chocan a 90° en el centro de dispersión, sobre el cual gira un detector de Dispersión de ionización superficial(1). Dicho detector va acoplado al eje de un motor síncrono que puede moverse desde el exterior, recogiendo así el producto dispersado en todos los ángulos sólidos de laboratorio (distribuciones angulares) dentro y fuera del plano de los haces.

La intensidad del segundo haz (ver figura) se controla mediante otro detector de ionización superficial fijo, mientras para el primer haz se usa un espectrómetro de masas de cuadrupolo. Para mejorar la detección, el primer haz se modula. La velocidad de las moléculas del primer haz se determina por la técnica de tiempo de vuelo(2). La integración del producto dispersado a distintas energías de choque, obtenidas por la técnica de aceleramiento ("seeding") del primer haz permite obtener funciones de excitación reactivas(2-3).

Ya se han realizado experiencias de puesta a punto y optimización de vacío.

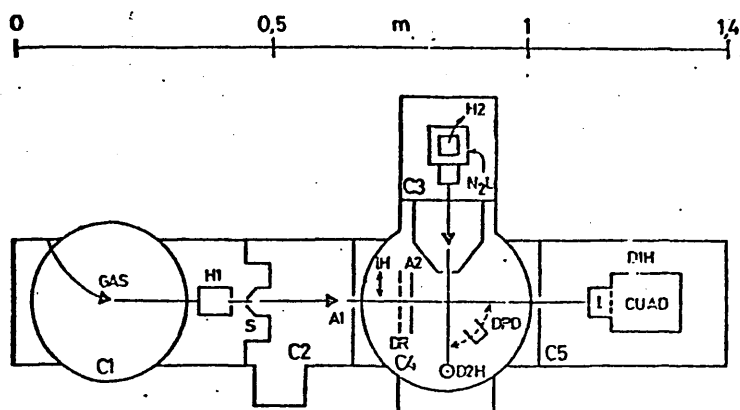


Fig. 1. Esquema horizontal de la máquina central de Haces Moleculares: C1, 2, 3, 4 y 5; Cámaras de vacío. A1, A2, Colimadores del 1º haz; H1 y 2; hornos del primer y segundo haz. D1H y D2H, Detectores del haz primario y secundario. DPD, Detector del producto dispersado. S, Skimmer. I, ionizador. CUAD, cuadrupolo. DR, disco rotatorio modulador del haz. IH, interruptor de haz. N₂L, nitrógeno líquido. Todas las cámaras excepto la 2 tienen criopaneles de N₂L, que no se indican, por claridad.

Se han formado y caracterizado un haz térmico de potasio, así como haces primarios de yoduro de metilo y argón. Actualmente se trabaja, como primer estudio, en la detección de dispersión reactiva $M+RX$ (M = alcalí, R = Radical Orgánico y X =halógeno).

AGRADECIMIENTO

Gran parte de este trabajo se ha llevado a cabo con una ayuda de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica del Instituto de Química Física Rocasolano. Los autores agradecen la ayuda e interés de los Drs. Díaz Peña y Lombardero Díaz y de D. Víctor Sánchez Díaz. Igualmente se agradecen el trabajo imprescindible de los servicios de la Universidad Complutense (Taller Mecánico, Delineante y Vidrio). Uno de nosotros (F.J.A.) agradece el disfrute de una beca de formación del personal investigador.

BIBLIOGRAFIA

1. Para un estudio completo de los fundamentos y aplicaciones de esta técnica, véase M.A.D. Fluendy and K.P. Lawley, *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*, Chapman and Hall, London, 1973.
2. H.E. Litvak, A. González Ureña, and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **61**, 738 (1974); *ibid.*, **61**, 4091 (1974).
3. H.E. Gersh and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **56**, 6131 (1972); A. González Ureña, R.B. Bernstein and G.R. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1818 (1975).

PUBLICACION EN LA REVISTA DE LA UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE 1, 80 (1980) MADRID
(Referencia 169)

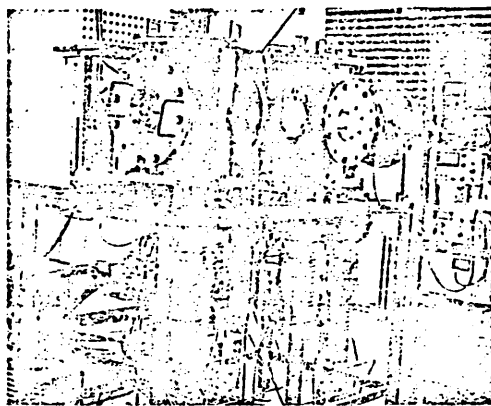
A. González Ureña, F. J. Aoiz y V. J. Herrero

Puesta a punto y aplicaciones de una máquina de haces moleculares

En el Departamento de Química Física de la Facultad de Química de nuestra Universidad Complutense se ha diseñado, instalado y puesto a punto una máquina de haces moleculares (1) cuya breve descripción es el objeto principal de la presente nota.

Una visión panorámica puede verse en la fotografía. La máquina principal tiene unas dimensiones de $1,50 \times 0,20 \times 0,3$ m. aproximadamente y el equipo de vacío instalado debajo otro tanto igual (2). En líneas generales consta de cinco cámaras, construidas todas ellas en los Talleres Mecánicos de nuestra Universidad, y bombas diferencialmente por difusoras de aceite (aproximadamente 4.000 l/seg. en total sin nitrógeno líquido). La finalidad principal es hacer chocar dos haces atómico-moleculares a noventa grados y estudiar los fenómenos que ocurren con particular énfasis en las reacciones químicas producidas por efecto del choque.

En la configuración actual dos tipos de haces pueden formarse: los de carácter térmico (décima de electrón voltio) o supersónico (superior a 0,1 electrón voltio). Estos haces suelen formarse bien por calentamiento en hornos efusivos (haces térmicos) o por expansiones bruscas a alto vacío a través de orificios pequeños, nozzle, del orden de 50 a 100 μ (haces supersónicos). La intensidad de dichos haces se puede controlar bien por detectores de ionización superficial (diseñados e instalados en las



Vista general de la Máquina de Haces Moleculares instalada en el Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad Complutense.

cámaras correspondientes) o también por un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar, que se ha ensamblado en una cámara colateral a la del choque de los haces.

Con objeto de variar la velocidad con que las moléculas chocan y estudiar así la influencia de la energía en la consecución de reacciones químicas (determinación de barreras de energía), uno de los haces se man-

tiene a velocidad constante mientras el otro, generalmente de carácter supersónico, es mezclado en distintas proporciones con gases ligeros, no reactivos (He , Ar , etc.), que por colisiones aceleran al componente más pesado (3).

La distribución de velocidades de los haces puede medirse usando la técnica del tiempo de vuelo, también incorporada en la máquina, donde la

señal del espectrómetro debidamente promediada (se usa un promediador TDH-9) se recoge en la pantalla de un osciloscopio donde se fotografía el espectro.

Las medidas de la dispersión atómico molecular, es decir originadas por el choque de las partículas que componen los haces, se llevan a cabo por un detector de ionización superficial (construido en nuestro laboratorio), refrigerado por nitrógeno líquido, que va montado sobre un motor sincrotrón programado en su giro, desde el exterior por temporizadores electrónicos, lo que permite recoger sobre un registro gráfico de manera continua la distribución angular de los productos de la reacción química producida por el choque de los haces.

Dado el alto vacío en la cámara de experimentación (10^{-4} – $7 \cdot 10^{-5}$ torr) es posible estudiar reacciones químicas que ocurren en una sola colisión lo que permite un mejor análisis de los mecanismos y la dinámica de la misma, sin la presencia de colisiones múltiples que hacen difícil e inabordable un análisis molecular de la reactividad química (1). En este sentido también es posible estudiar reacciones en condiciones parecidas a la alta atmósfera así como otras de interés en la capa baja atmosférica.

Hasta el momento se han realizado con éxito experiencias de formación y caracterización de haces de potasio (térmico) y supersónicos: argón, yoduro de metilo y etilo, midiéndose en estos últimos casos la distribución de velocidades por la técnica de «time-of-flight» (5). Dentro del campo de la interacción gas-superficie se ha detectado, con gran eficiencia la ionización superficial de haces de baja energía en filamentos de renio y wolframio contaminados con aceite de silicona. Este fenómeno no usual y de cierto interés está siendo estudiado en nuestro laboratorio.

Por otro lado, se han producido experiencias de choque de potasio con argón, yoduro de metilo y etilo en este último caso a distintas energías con objeto de estimar la llamada función de excitación que no es sino una medida de la probabilidad de reacción en función de la energía traslacional de los reactivos.

Uno de los proyectos que se piensa en breve abordar en nuestro laboratorio con la máquina es la reacción con especies químicas excitadas, incluyendo su detección por la técnica quimi-luminiscente (colectar la radiación emitida por la especie excitada), temas de gran actualidad en esta parcela científica.

La construcción de la máquina ha sido posible gracias a la ayuda de la Comisión Asesora y otras ayudas del Ministerio de Educación y Ciencia, además de la espléndida colaboración y labor desarrollada por todos los servicios de la Universidad Complutense (Taller, Delimitación, Vidrio, Carpintería, Electrónica, etc.), así como a la ayuda de F. L. Tabarés Vázquez, V. Sáez Rahanes y V. Sánchez Díaz. También se agradece la ayuda al profesor Díaz Peña y al doctor Lombardero durante la fase inicial de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Para un estudio completo de los fundamentos y aplicaciones de esta técnica, véase M. A. D. Firefly and K. P. Lawley, «Chemical Applications of Molecular Beam Scattering», Chapman and Hall, London, 1973.
- (2) Una sección horizontal de la máquina se ha descrito en «Construcción y puesta a punto de una máquina de haces moleculares», A. González Ureña, F. J. Anz, F. L. Tabarés, V. Sáez, V. L. Herrera, «IX Asamblea de la Real Sociedad Española de Física y Química», Simposio 27, 99.0 (1974).
- (3) H. E. Livak, A. González Ureña and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1738 (1974); *ibid.*, **61**, 4691 (1974). Véase también A. González Ureña, R. B. Bernstein and G. R. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1818 (1975).
- (4) Un tratado excelente sobre este tema es: R. D. Levine and R. B. Bernstein, «Molecular Reaction Dynamics», Oxford University Press, New York, 1974.
- (5) V. L. Herrera, «Función y caracterización de Haces Moleculares Supersónicos», Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Complutense, Madrid, julio de 1974.

PUBLICACION EN LA REVISTA DE LA REAL ACADEMIA
DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES, TO-
MO LXXIV, CUADERNO 2º (1980) MADRID
(Referencia 175)

200

**ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS POR HACES
MOLECULARES**

por

A. González Ureña, F. J. Aoiz y V. J. Herrero

(PUBLICADO EN LA REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICAS Y NATURALES, DE MADRID. TOMO LXXIV, CUADERNO 2.^o)



MADRID
1980

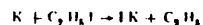
ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS POR HACES MOLECULARES (*)

A. González Ureña, F. J. Aoiz y V. J. Herrero

Departamento de Química Física. Facultad de Química. Universidad Complutense

The present communication reports the first results on reactive scattering experiments for the $K + C_2H_2I \rightarrow IK + C_2H_2$ reaction obtained in our Molecular Beam Laboratory. Two beams (K and C_2H_2I in the present case) were crossed at 90 degrees and the reactive scattering flux, IK , detected by the surface ionization technique to obtain the laboratory products' angular distributions. Different runs were carried out over the 0.1-0.5 eV collision energy range obtained by seeding the C_2H_2I beam with light, non reactive, helium gas. Inversion of the data to the c. m. system indicates that the reaction takes place without any long lived complex, i. e., by a direct mechanism of the so-called rebound type. Relative values of the total reaction cross-section were estimated by integration of the IK laboratory flux and proper normalization with the beams densities. Over the energy range studied our preliminary results indicate that the cross section rises to a maximum near to 0.15 eV followed by a decline out as the collision energy increases.

En el Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid, se ha construido e instalado una máquina de haces moleculares cuyas características principales han sido descritas [1]. Dicha técnica, en su configuración actual, se ha utilizado para el estudio de la reacción



en el rango de energías (relativas de colisión) de 0.1 a 0.5 eV. Esta comunicación tiene por objeto dar a conocer los resultados preliminares de dicho estudio.

El punto de partida consiste en formar y cruzar los dos haces a 90° (véase la representación vectorial del choque en el triángulo

(*) Presentada en la sesión celebrada el 12 de marzo de 1960.

de la figura 1). Un detector de ionización superficial, construido en nuestro laboratorio y con recorrido angular programable, permite obtener la distribución angular de los productos, en este caso de IK, uno de cuyos ejemplos a 0,25 eV de energía de choque se muestra en la figura 1.

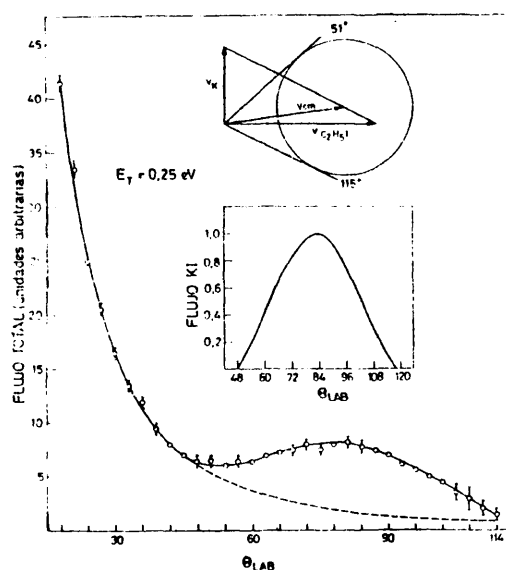


Fig 1.—Distribución angular de la dispersión reactiva de $K + C_2H_5I$ a 0,25 eV. Arriba: Diagrama de Newton. Curva inferior: Flujo total ($K + IK$), línea sólida. Flujo no reactivo, línea a trazos. Curva intermedia en el recuadro: Flujo reactivo (IK), obtenida por diferencia de las anteriores.

Del estudio de esta distribución angular de laboratorio, referida previamente al centro de masas, se infiere que la reacción tiene lugar mediante un mecanismo directo, con predominio de fuerzas repulsivas, de corto alcance, de los denominados de «rebote o retrocesos» [2] y que por su falta de simetría (la distribución además de

anisótropa presenta un máximo a 180°) puede establecerse que el tiempo de reacción es inferior a 10^{-12} segundos, límite superior del período de rotación del posible intermedio ausente en este caso.

Por otra parte, la integración de la distribución angular da el flujo total de los productos, F , lo que permite obtener la sección eficaz reactiva («tamaño reactivo»), σ_R , si se conocen las densidades n_1 y n_2 de los haces, su velocidad relativa v_R y el volumen de intersección ΔV aplicando la relación

$$\sigma_R = F/n_1 n_2 v_R \Delta V$$

Así, pues, manteniendo el haz de potasio constante, variando la velocidad del C_2H_5I [3] y midiendo las otras magnitudes que intervienen en la ecuación anterior se han obtenido los valores relativos de la sección eficaz reactiva desde 0,1 hasta 0,5 eV.

Los resultados preliminares obtenidos hasta el momento indican que la sección reactiva crece desde 0,1 hasta 0,15, disminuyendo a continuación. Otros autores [4] han encontrado una conducta parecida para el sistema $K + CH_3I$ con un máximo a 0,18 eV. La presencia de máximos y mínimos en la sección eficaz reactiva ha originado bastante atención experimental y teórica recientemente [5]. En estos momentos, en nuestro laboratorio, se realizan experiencias para confirmar dicho máximo así como para facilitar su explicación. Los autores desean agradecer la financiación de la Comisión Asesora, Ministerio de Universidades y Fundación Juan March durante la realización de este trabajo.

Bibliografía

- [1] GONZÁLEZ UREÑA, A., AOIZ, F. J., TABARES, F. L., SÁEZ, V. y HERRERO, V. J. 1978. 75 Aniversario de la R. E. F. Q. Simposio, **27**, 57. Véase también GONZÁLEZ UREÑA, A., AOIZ, F. J. y HERRERO, V. J. (en preparación). También AOIZ, F. J., Tesis doctoral (en redacción).
- [2] LITVAK, H. E., GONZÁLEZ UREÑA, A. and BERNSTEIN, R. B. 1974. «J. Chem. Phys.», **61**, 4091.
- [3] HERRERO, V. J. 1978. *Formación y caracterización de haces supersónicos*. Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense. Facultad de Química. Madrid.
- [4] GERSH, M. E. and BERNSTEIN, R. B. 1972. «J. Chem. Phys.», **56**, 6131.
- [5] GONZÁLEZ UREÑA, A., HERRERO, V. J. and AOIZ, F. J. 1979. «Chem. Phys.», **44**, 81.

COMUNICACION PRESENTADA EN EL 3º ENCONTRO
NACIONAL DE QUIMICA 9P.2 (1980) COIMBRA
(Referencia 172)

9P.2

DISPERSION REACTIVA DE YODURO POTASICO EN LAS REACCIONES
 $K + C_2H_5I(CH_3I) \longrightarrow KI + C_2H_5(CH_3) + 0,39 \text{ eV.}$

A. Gonzales Ureña, P. J. Aoiz, V. J. Herrero y V. Sáez Rábanos
 Departamento de Química Física, Facultad de Químicas, Universidad
 Complutense de Madrid, España.

Usando la máquina de haces moleculares construida e instalada en nuestro Departamento se han llevado a cabo experiencias de choque de haces moleculares cruzados a noventa grados para medir y comparar la dispersión reactiva de IK, formado tanto en la reacción del potasio con el yoduro de metilo como con el de etilo. Las características generales de la máquina se han descrito previamente (1) y básicamente el experimento se lleva a cabo cruzando un haz térmico de K con haces supersónicos (formados por la técnica de aceleramiento o "seeding" (2)) cuya velocidad se mide por la técnica de tiempo de vuelo (3).

Para la medida de distribución angular de la dispersión reactiva se ha montado un detector de ionización superficial acoplado a un motor síncrono programable externamente en su recorrido angular por lo que las distribuciones angulares, cuyas señales son filtradas y amplificadas en un "Lock-in" se recogen automáticamente en un registro gráfico.

En los experimentos que se presentan se han chocado haces térmicos de K con C_2H_5I y CH_3I , indistintamente, a 0,39 eV de energía de colisión procurando así una situación idónea

para comparar la dinámica de ambas reacciones a la misma energía translacional y vibracional. Del análisis de los datos, tras la oportuna inversión de datos del laboratorio al centro de masas se ha obtenido el mecanismo molecular de ambas reacciones- resulta del tipo "rebound" o mecanismo directo de rebote- así como la distribución media de la energía puesta en juego en los distintos modos energéticos de los productos KI y CH_3 por un lado y KI y C_2H_5 por otro. También se analiza el distinto papel que ejercen los radicales metilo y etilo.

Los autores desean agradecer la financiación de la Comisión Asesora, Ministerio de Universidades y Fundación Juan March en la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-A. González Ureña, P. J. Aola, F. L. Tabares, V. Siles y V. J. Herrero, 75 Aniversario de la Real Sociedad Española de Física y Química. Simposio 27, 57 (1978)
- 2.- M.E. Litvak, A. González Ureña and R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 61, 4091 (1974)
- 3.- M. E. Gersh and R. B. Bernstein, J. Chem. Phys., 56, 6131 (1972). También Ref. 2.

COMUNICACION PRESENTADA EN LA THIRD EUROPEAN
STUDY CONFERENCE ON LOW ENERGY MOLECULAR
COLLISIONS (MOLEC III) (1980) OXFORD
(Referencia 173)

MOLECULAR BEAM STUDIES OF $K+C_2H_5X(X=I,Br) \rightarrow KX+C_2H_5$ EXCITATION FUNCTIONS.

F.J. Aoiz, V.J. Herrero and A. González Ureña

Departamento de Química Física. Facultad de Química
Universidad Complutense de Madrid, Madrid - 3. SPAIN

Reactive Scattering experiments of $K+C_2H_5X(X=I,Br) \rightarrow KX+C_2H_5$ have been carried out by using our molecular beam machine described elsewhere (1). A K thermal beam was crossed with a C_2H_5X supersonic beam (He as carrier) and the total KX reactively scattered flux, F , detected (over the whole laboratory range) by means of a typical surface ionization detector. As usual (2) provided the beam densities n_1 and n_2 , and the reactants relative velocity v_R , are measured, relative values of the reaction cross section can be obtained via the relation $\sigma_R = F/n_1n_2v_R\Delta V$, where ΔV is the beam intersection volume (held constant during all the experiments).

Over the collision energy range studied (0.1-0.6 eV) whereas the $K+C_2H_5I \rightarrow KI+C_2H_5$ reaction cross section sharply decreases with energy beyond ca. 0.2 eV with the possibility of a maximum around 0.15-0.2 eV (work is in progress in this direction) the $K+C_2H_5Br$ increases with collision energy showing a typical "Arrhenius" behaviour with ca. 0.2 eV of energy threshold.

- 96 -

A comparison over the total energy of the present (ethyl) reactions with analogous methyl reactions (3) indicates (a) As the methyl is replaced by the ethyl group (without changing halogen) the overall reaction cross section decreases (b) In a simple picture, these excitation function can be explained by the existence of an energy threshold and invoking total angular momentum conservation (4). In this context the different behaviours found for the reaction cross section as we change the halogen seems to be basically related to the different energy barriers needed to cross from the covalent to ionic ($RX \rightarrow R^+ X^-$) potential in the $IR+K$ versus $BrR+K$ reactions.

This work was supported by grants from the Comision Asesora of Spain and Juan March Foundation

1. A. González Ureña, F.J. Aoiz, F.L. Tabares, V. Saez y V.J. Herrero 75 Aniversario de la R.S.R.F.A. 27, 57 (1978).
2. H.E. Litvak, A. González Ureña y R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 61, 4091 (1974).
3. H.E. Gersh and R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 55, K.T.Kn.H.F. Pang and R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 68, 1064 (1978). Also see H.F. Pang, Thesis (University of Texas, Austin, 1978).
4. A. González Ureña and F.J. Aoiz. Chem. Phys. Let. 51, 281 (1977) A. González Ureña, V.J. Herrero and F.J. Aoiz. Far. Dis. Chem. Soc. 67, 138 (1979). *ibid.* Chem. Phys. 44, 81 (1979).

COMUNICACION PRESENTADA EN EL VIII INTERNATIONAL
SYMPOSIUM ON MOLECULAR BEAMS, (1981) CANNES
(Referencia 174)

DIFFERENTIAL REACTION CROSS SECTION OF THE $C_2H_5X(X=Br,I) + K \rightarrow KX + C_2H_5$ SYSTEMS*

V.J. Herrero², V. Saez, F.J. Aoliz, F. Tabares and A. González Ureña.

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid - 3. Spain.

The present work reports the reactive scattering experiments of the $K + C_2H_5X(X=Br,I) \rightarrow KX + C_2H_5$ reactions carried out by using our molecular beam machine described elsewhere¹. Supersonic seeded beams of C_2H_5X were crossed with thermal alkali beams and the in (out) plane reactively scattered KX detected by surface ionization and complete laboratory differential reaction cross section measurements were carried out at twelve (six) different velocities from 0.17 eV to 0.55 eV of collision energy (0.19 eV to 0.41 eV) for the $K + C_2H_5I(C_2H_5Br)$ reaction.

Figure 1 shows typical KX angular distributions for two representative runs for both reactions. Data inversion to the c.m. system to obtain the products' center-of-mass angular and recoil velocity distributions was performed by using²/calculation program based in a similar method to that of ref. 2. The c.m. angular distribution is assumed to be of the form³.

$$P_j(\theta) \sim \exp[-\ln 2(\theta - \theta^*)^2 / \beta^2] \quad (1)$$

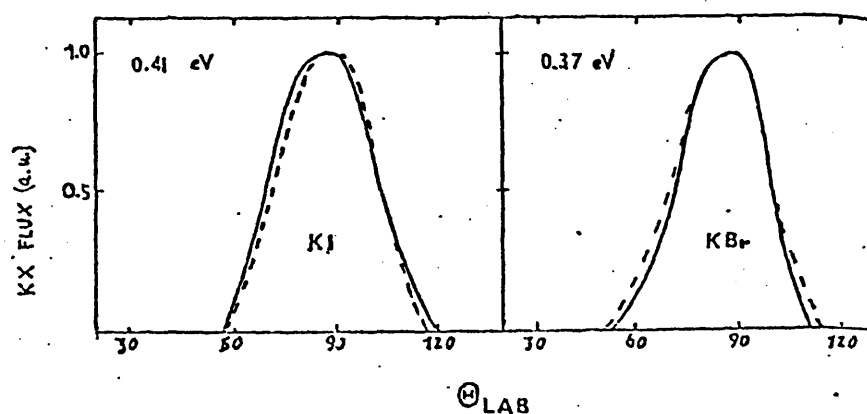
where θ is the c.m. angle of scattering of KX respect to the relative velocity vector, θ^* is the peak of the distribution and β is a measure of its width. The recoil velocity distribution is written as

$$P(r) \sim \exp[-\ln 2(r - r^*)^2 / \alpha^2] \quad (2)$$

* This work received financial support from the Comisión Asesora and Juan March Foundation of Spain.

² Fellow of Juan March Foundation of Spain.

FIG.1



where $r = w'/w'_{\max}$, w'_{\max} is the relative velocity of KX with respect to the center-of-mass, w'_{\max} is the maximum value of w' allowed by energetics, r is the peak of the distribution and α a measure of the distribution width. After some trial and error it was found that a single set of c.m. parameters, summarized in Table 2, could fit (within experimental error) both the KBr and KI angular distributions over the entire energy range. For a better illustration the two calculated laboratory angular distributions corresponding to figure 1 cases are shown (dashed line). Average relative recoil energy \bar{E}'_T can be obtained from $\bar{E}'_T = \int E'_T P(r) dr$ at each collision energy. For the present study \bar{E}'_T shows a linear E_T dependence with a relative high slope, i.e. $d\bar{E}'_T/dE_T$ (also shown in Table 2).

The present results imply that in both reactions the KX product is primarily backward scattered peaked at $\theta^* = 180^\circ$, into a relatively wide cone ≈ 80 or 70° indicating a "direct" and "rebound" type reaction over the entire energy range studied and similarly to the $H-CH_3X$ family³. Also it is noted that a large fraction of the available exoergicity goes into relative translation of the products, feature that has been well established for the CH_3I -alkali reactions and that can also be understood in terms of the impulsive model of Herschbach⁴ or some modified rigid sphere collision theory⁵ as corresponding to a typical repulsive surface potential energy reported in a previous molecular beam excitation function study on these systems¹.

Although a detailed comparison including current theoretical treatment will be presented at the Symposium the fact that the present $d\bar{E}'_T/dE_T$

Table 1. Summary of Results on c.m. Products' angle-translational energy distributions^a

<u>Reaction (collision energy in eV.)</u>		
	<u>K+C₂H₅I (0.17-0.55)</u>	<u>K+C₂H₅Br (0.19-0.41)</u>
Angular Distribution		
θ (deg)	80	70
θ^* (deg)	180	180
Velocity Distribution		
r^*	0.85	0.75
α	0.15	0.10
Average translational Energy		
$d\bar{E}_T/dE_T$	0.65(0.7,0.9)	0.56(0.73)

^a values in parenthesis are for the CH₃X+K reaction obtained from ref. 3

values are lower than those of K+CH₃X (shown in parenthesis in table 2) could be a preliminary indication that more energy from the available exoergicity goes into vibrational energy of the C₂H₅ versus the CH₃ radical, being all the other conditions identical, but, of course, more experimental work is required in this direction before any definitive conclusion.

References

1. F.J. Aoiz, V.J. Herrero and A. González Ureña, Chem. Phys. Letts. 74, 398 (1980). *ibid.* submitted to chem. Phys. Also, F.J. Aoiz, Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Spain.
2. A. González Ureña and R.B. Bernstein, J. Chem. Phys. 61, 4101 (1974).
3. H.F. Pang, K.T. Wu and R.B. Bernstein, J. Chem. Phys. 69, 5267 (1978).
4. D.R. Herschbach, Far. Disc. Chem. Soc. 55, 233 (1973) b) Adv. Chem. Phys. 10, 319 (1966).
5. A. González Ureña, F.J. Aoiz, Chem. Phys. Letts. 51, 281 (1977). Also see F. Tabarés et al (in preparation).

PUBLICACION EN LA REVISTA *MOLECULAR PHYSICS* 44,
1239 (1981)
(Referencia 176)

Differential reaction cross section of the C_2H_5X ($X=Br, I$) + $K \rightarrow KX + C_2H_5$ systems†

by V. J. HERRERO‡, F. L. TABARES, V. SAEZ RABANOS,
 F. J. AOIZ and A. GONZÁLEZ UREÑA

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas,
 Universidad Complutense de Madrid, Madrid-3, Spain

(Received 10 June 1981; accepted 30 July 1981)

Using the crossed molecular beam method complete laboratory differential reaction cross sections for the exoergic reaction $C_2H_5Br \rightarrow BrK + C_2H_5$ have been measured as a function of relative translational energy from 0.11 to 0.41 eV. An analysis has been carried out of both the present KBr laboratory angular distributions and that of KI from the $K + C_2H_5I$ molecular beam reaction obtained by Aoiz *et al.* over the range of reactive translational energy, E_t , from 0.17 eV to 0.55 eV. By using the uncoupled approximation for the centre of mass (c.m.) angular and recoil energy distributions to recover the laboratory angular distributions it was found the c.m. differential (solid angle) reaction cross sections to be backward-peaked, characteristic of a direct, rebound mechanism, with a large fraction of the available energy going into product translation. The average translational energy of the products, \bar{E}_t' , increases approximately linearly with increasing collision energy E_t : $\bar{E}_t' = 0.57 E_t + 0.59$ and $\bar{E}_t' = 0.65 E_t + 0.72$ (in eV) for the $K + C_2H_5Br$ and C_2H_5I reactions respectively. The present data for the $K + C_2H_5X$ ($X=I, Br$) systems are compared with previous results for the analogous CH_3X reaction from where the role played by the halogen and alkyl group is discussed and qualitative effects are noted as, for example, the fact that the heavier the alkyl group the broader the backward cone of the MX angular distribution. Comparison with several theoretical impulsive models, e.g. the photodissociation model of Herschbach and the information-theoretic form of Levine and coworkers is made. A modified hard sphere collision is also found to account satisfactorily for the main features of the present differential reaction cross sections.

1. INTRODUCTION

In previous work by Aoiz *et al.* [1, 2] laboratory angular distributions of KI from the crossed beam reaction of $K + C_2H_5I$ were reported over a range of collision energies (E_t) from 0.17 to 0.55 eV and, by integrating the KI flux over all solid angles, relative values of the total reactive scattering cross section σ_R as a function of E_t were found. However no consideration was given to the information which can be extracted from the *shapes* of the laboratory angular distribution functions themselves. These distributions correspond to class C data in the notation of Bernstein and Wilcomb [3] (i.e., no velocity analysis is available) and although it has been recognized that without product velocity

† This work received financial support from the Comisión Asesora and Juan March Foundation of Spain.

‡ Fellow of Juan March Foundation of Spain.

analysis it is difficult to deduce reliable centre-of-mass (c.m.) differential cross sections from such primitive product angular distributions, it is also true that there have been a number of cases of kinematically favourable systems for which the c.m. product distribution functions have been inferred from the primitive angular distribution [4]. Indeed it has been pointed out [3] that when precise product angular distributions are available the laboratory angular distribution can be recovered from the uncoupled c.m. angular and recoil distributions to make the c.m. laboratory inversion. Examples of this procedure can be found in [5-7] for which the first moments of the $P(E'_1)$ distributions, the average value E'_1 is believed to be accurate to within *ca.* ≤ 0.1 eV, even though the higher moments (related to the shapes of the distributions) are very poorly determined [8].

In the present study we have carried out: (a) reactive scattering experiments for the $K + C_2H_5Br \rightarrow KBr + C_2H_5$ reaction; complete laboratory differential reaction cross sections were obtained at five different collision energies and (b) the inversion procedure mentioned previously was used in an attempt to analyse both KI and KBr angular distributions of the $K + C_2H_5I$ and $K + C_2H_5Br$ reactions and to compare the two centre-of-mass (angle velocity) distribution functions. Thus, § 2 reports the scattering measurements including typical experimental conditions and the inversion procedure is summarized briefly. § 3 presents the results and discusses them in the light of current theoretical models. The obtained (c.m.) angle-velocity distributions are reported for both reactions and a modified hard sphere model is presented to account for the main features of the experimental differential cross sections. Further in the same section the average relative momentum and recoil energy are compared with the prediction of available models [9] such as the impulsive photodissociation of Herschbach [10] and that of Levine and co-workers [11-16] and others [17] to provide a simple representation of the main features that govern the actual differential cross section. Indeed, the comparison is extended to the analogous $K + CH_3I$ and $K + CH_3Br$ reactions in order to understand the role that either the halogen or the alkyl group plays in the detailed dynamics of the reactive collisions. Finally § 4 summarizes the main conclusions.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Scattering measurements

The molecular beam apparatus has been described elsewhere [1, 2] and only a brief description is presented here. Chamber 1 contains the C_2H_5Br source, a supersonic nozzle oven. The C_2H_5Br is seeded in a light non-reactive carrier gas (He) to increase its translational energy. The seeded beam after passing through the skimmer enters into the scattering chamber where it is crossed at 90° by the potassium beam which originates from a conventional effusive source. The alkali iodide product is detected with a rhenium surface ionization detector mounted on a synchronous motor whose stepping rate is set externally thus making possible continuous scans of the scattering flux over the laboratory angle.

The C_2H_5Br velocity distributions were measured by using the time-of-flight technique as described in [1] and then combined with the (assumed) maxwellian

Table 1. Experimental conditions†, energies and relative mean velocities of the beam used in the scattering experiments.

$P_{\text{He}}/\text{torr}$	$P_{\text{C}_2\text{H}_2}/\text{torr}$	$T_{\text{nozzle}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{skull}}/\text{K}$	$v_1 \ddagger \times 10^{-4}/\text{cm s}^{-1}$	$v_R \S \times 10^{-4}/\text{cm s}^{-1}$	$E_t \S/\text{eV}$
20	10	114	598	9.5	11.30	0.19
40	10	114	598	12.4	13.87	0.29
138	30	143	603	13.4	15.10	0.34
64	10	114	598	14.5	15.8	0.37
84	10	114	598	15.4	16.6	0.41

† Other conditions are similar to those of [1].

‡ Most probable velocity of the supersonic beam from TOF measurements.

§ Estimated from the beam velocities and energies convolution program (see text). The variance of the relative velocity distributions, i.e. $\sigma^2 = E_t - (\frac{1}{2}\mu \bar{v}_R^2)$ is less than 0.01 eV for the present experiments.

K beam velocity distribution to obtain the probability density function of relative speed. As on previous work numerical integration yielded the average relative speed \bar{v}_R and average translational energy E_t ; these are shown in table 1 with other experimental conditions for the present reactive scattering measurements carried out at five different collision energies. Under the present experimental conditions no $\text{C}_2\text{H}_2\text{X}$ clusters were observed in the (quadrupole) mass spectrometer analysis of the beams.

2.2. Method of data analysis : centre of mass to laboratory inversion procedure

We have used the uncoupled approximation for the detailed differential cross section

$$d^2\sigma_R(\theta, \omega)/d^2\omega d\omega' = I_{cm}(\theta, r) \propto P_\theta(\theta) Pr(\omega'). \quad (1)$$

Here as usual, ω' is the relative speed of the MX product with respect to the centroid and θ is the c.m. angle of scattering of the MX with respect to the relative vector. Forms commonly used in this type of analysis for the two c.m. distributions were employed in the present work. For the c.m. angular distribution of the MX

$$P_\theta(\theta) = \exp \{-\ln 2(\theta - \theta^*)^2/\beta^2\}, \quad (2)$$

where θ^* is the angle of the peak in $P(\theta)$ and β is a characteristic half angle (measure of the width) of the distribution. For the MX recoil velocity distribution we have used

$$P(r) = \exp \{-\ln 2(r - r^*)^2/\alpha^2\}, \quad (3)$$

where $r = \omega'/\omega_{\text{max}}$, ω_{max} is the maximum value of ω' allowed by energetics, r^* the peak of the distribution and α a measure of the distribution width. Equation (3) is a simple gaussian in product momentum that seems to be more reliable, among several other functions, to describe the product translational distributions as shown by Bernstein and Wilcomb [3]. Assuming these c.m. functions the product laboratory angular distributions have been computed using a modified Zaremba [18, 19] velocity averaging program developed in this laboratory [20]. The program yields the average values of \bar{v}_R and E_t i.e. the relative velocity and

translational energy, and the calculated KX laboratory flux (total) angular distributions. By comparing the computed laboratory distributions with the experimental (KI of [1] and KBr of the present work) optimal values of θ^* , β , r^* and α were found.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Reactive scattering data

Figures 1 and 2 show the total scattering signal at 0.19 eV of average collision energy (for simplicity only two of the five experimental runs are shown). The so-called linear plot, i.e. the KBr net flux as a function of the scattering angle is shown in the inset. The procedure to obtain this net KBr angular distribution is

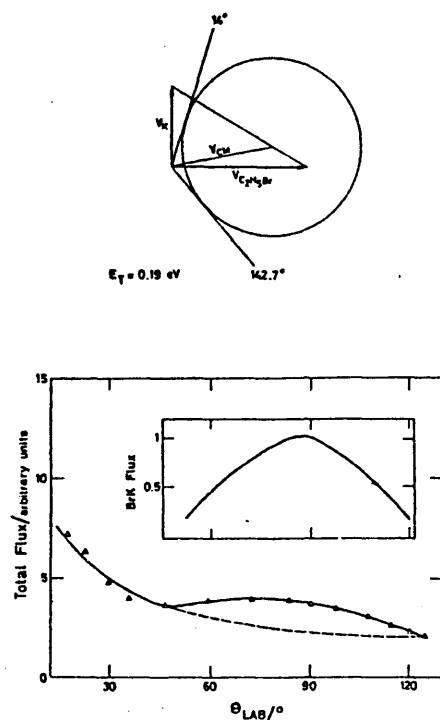


Figure 1. Top. Nominal Newton diagram at 0.19 eV. The circle corresponds to $Q_{\max} = 104.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bottom. Scattering data at 0.19 eV. Open symbols represent K + KBr signal. Dashed line extrapolation indicates the non-reactive tail; i.e. K signal from which the reactive KBr flux, shown in the inset, is obtained by subtraction.

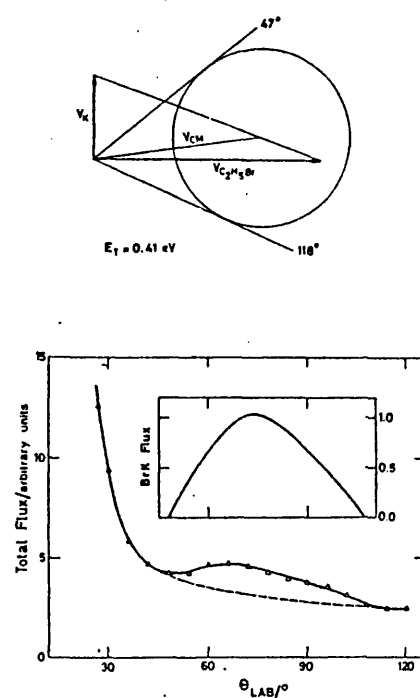


Figure 2. Scattering data of $K + C_2H_5Br \rightarrow KBr + C_2H_4$ at $E_T = 0.41$ eV; presentation as figure 1.

similar to that of [1] and has been used in many studies of total reaction cross section [21–25]. The two respective Newton diagrams are displayed in the same figures. A value of Q_{max} (the maximum collisional exoergicity) was taken [22] to be 1.06 eV as in [1, 26, 22] and an average internal energy of the C_2H_5Br , E_{int} , of 0.02 eV was assumed. These diagrams define the angular range available to the alkali bromide product in the laboratory system and show how the experimental angular range is always found to be within these limits.

Of course, to obtain the reaction cross-section these angular distributions need to be properly integrated and normalized; this study (including more experimental points) will be presented in a forthcoming paper and so we shall concentrate our attention on the present differential cross section and their comparison with analogous $K + RX$ family of reactions. Indeed, little can be learned from the laboratory angular distributions themselves unless they would be transformed into the centre-of-mass coordinate system. This c.m. to laboratory inversion procedure to recover the experimental laboratory distributions

was performed in the present work for all the five different runs and the twelve laboratory angular distributions of the $K + C_2H_5I$ system reported in [1]. The results of this analysis are presented in the next subsections.

3.2. Rest-fit-parameters and c.m. functions

By comparing the computed KX laboratory distribution with the measured ones it was found that a single set of c.m. parameters could fit (within experimental error) the KX angular distribution for each reaction. The best parameters including other $K + RX$ analogous reactions are summarized in table 2. As a better illustration of the quality of the fit figures 3 and 4 show the

Table 2. Summary of results on c.m. angle-velocity distributions for the $K + RX$ ($R = CH_3$; C_2H_5 ; $X = I, Br$) reactions.

Reaction	θ^0/deg	β/deg	r^0	α
$K + CH_3I$	180†	—	—	—
$K + C_2H_5I$	180†	80†	0.85†	0.15†
$K + CH_3Br$	180‡	30‡	0.85‡	0.10‡
$K + C_2H_5Br$	180†	70†	0.75†	0.10†

† From [34] and [3].

‡ Present results.

§ From [22].

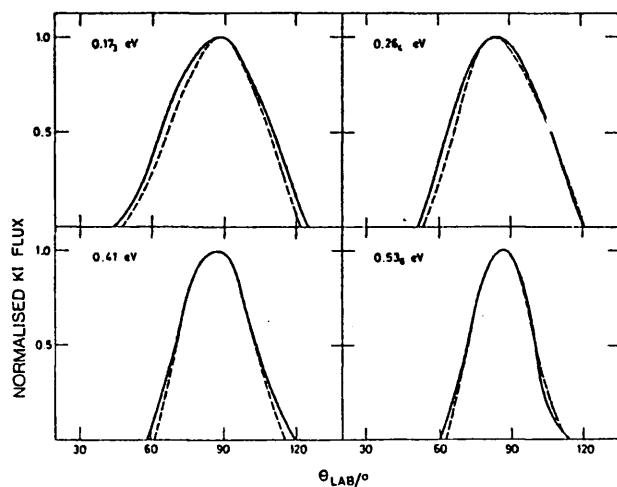


Figure 3. Comparison of computed (dashed line) and measured (solid line) laboratory total KI angular distributions. For simplicity only four (of the twelve studied) cases are shown at the energies indicated. Scaled to unity at the peaks.

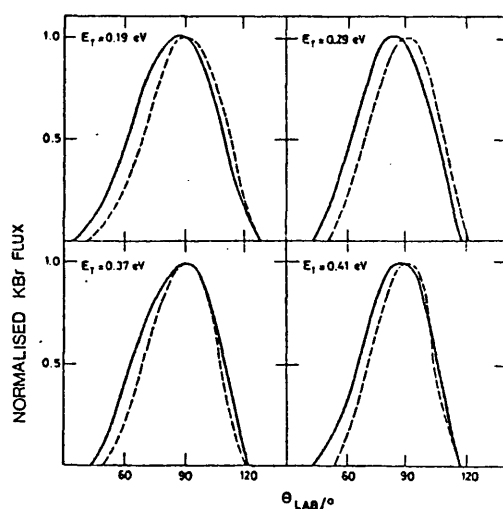


Figure 4. KBr angular distributions : presentation as figure 3 scaled to unity at the peaks.

experimental and calculated distribution over the studied collision energy range. The c.m. angle distribution is shown in figures 5 (bottom) for the KBr scattered over the collision energy range studied (a similar representation is given for the KI product.) Note how the KX is scattered preferentially into the backward hemisphere with respect to the incident K atom corresponding to the so-called *direct* and *rebound* type of reaction feature that has been well established for the CH_3I -alkali reactions [22] and in agreement with earlier scattering measurements in the low energy range for the $\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ reaction [27 (a)].

In spite of the fact that the present c.m. functions cannot be considered as accurate as if they were obtained by using experimental product velocity analysis it should be noted, after inspection of table 2 results, that the heavier the alkyl group the broader the backward cone of the RX (cf. the value of $\beta = 80$ or 70 degrees for the ethyl to $\beta = 30$ for the methyl halide reactions.) This fact could be a simple consequence of some torque during the reactive collision, associated with the heavier size of the alkyl group that in the collinear $\text{K} \cdots \text{X} \cdots \text{R}$ configuration would tend to rotate the transition state, particularly because of the influence of the C-C bond free rotation as the alkyl group size increases. This effect at least is consistent with the lower ethyl versus methyl reactive steric factor observed in the $\text{K} + \text{RI}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$) collision as reported by Aoiz *et al.* [1] when they observed a methyl versus ethyl reactive branching ratio of 1.4 at $E_i = 0.40$ eV. Similar broadening of the c.m. angular distributions caused by a torque effect has been reported by Shapiro and co-workers [28] for the $\text{M}-\text{X}_2$ family of reactions. Although it has been explained by different transition state configurations.

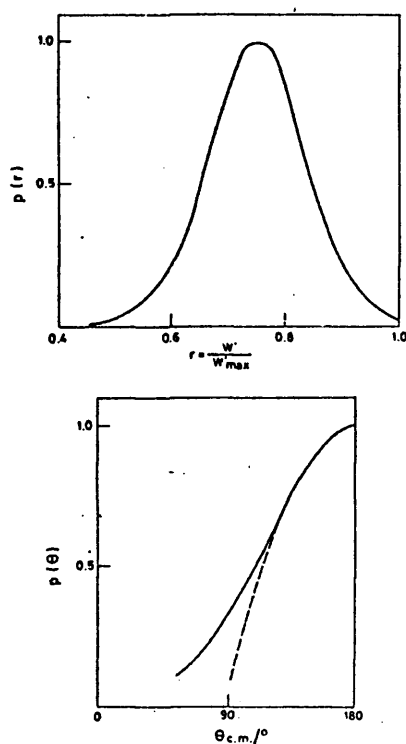


Figure 5. Top: c.m. product recoil velocity distribution $P(r)$ of KBr plotted as a function of the reduced variable $r = v/v'_{\max}$ (see text). Bottom: solid line, c.m. angular distribution $P_{\theta}(\theta)$ of KBr obtained by fitting the laboratory distribution via the present (see text) inversion procedure. Dashed line: c.m. angular distribution obtained by the present modified hard sphere model (see § 3.4) with $D'/D = 0.15$ and $E^* = 0.28$ eV. All the distributions are scaled to unity at the peaks.

Figure 5 (top) shows a typical $P(r)$ distribution for the $K + C_2H_5Br$ (a similar result is found for the C_2H_5I case). Note how the large value of r^* (cf. table 2) indicates that a large fraction of the available exoergicity goes into the relative translational energy of the products. This feature has also been well established for the $M + CH_3I$ reaction and several reaction models, can account satisfactorily (see next subsection) for this behaviour; it is typical of a repulsive potential energy surface case.

3.3. Average relative momentum and recoil energy : experimental versus model predictions

The average relative recoil energy E'_t is directly obtained from

$$E'_t = \int E'_t P(r) dr. \quad (4)$$

Here by using the $P(r)$ distributions of table 2 the following empirical results were found

$$E'_t = \left(\frac{0.57}{eV} \right) E_t + (0.59/eV), \quad (5)$$

$$E'_t = \left(\frac{0.65}{eV} \right) E_t + (0.72/eV), \quad (6)$$

for the Br and I reactions respectively. To account for the kinetic energy dependence of the average relative recoil energy E'_t , several models have been proposed [29]. In the first place an impulsive model has been suggested by Levine and co-workers [11-16] for the translational energy disposal in which $P(E'_t)$ is quadratic in the final momentum and is given by

$$P(E'_t) = P^0(E'_t) \exp \{ -\lambda_t (E'_t)^{1/2} - \epsilon^{1/2} \}^2 - \lambda_0 \}, \quad (7)$$

where

$$P^0(E'_t) = 15/4 E'_t{}^{1/2} (E - E'_t) / E^{3/2} \quad (8)$$

is the prior expectation or statistical distribution [30-33]. Here E is the total energy available to the products, i.e. the translational energy plus Q_{max} , the collisional exoergicity ($E = E_t + Q_{max}$) and λ_t the translational surprisal parameter and measures the width of the surprisal, ϵ is the value of E'_t at the peak of the surprisal and can be obtained from the location of the maximum in a linear plot of the surprisal $I = \ln(P/P^0)$ versus E'_t and λ_0 is simply a normalization constant. In [14] it was shown that (7) fits a larger number of translational recoil distributions and also that the energy dependence of ϵ could be represented by $\epsilon^{1/2} = sE_t^{1/2} + R^{1/2}$ where s and R are parameters. Indeed, by assuming that the final momentum p' is the initial momentum p plus some added impulse, it was shown [11, 13], that $s = (\mu'/\mu)^{1/2}$ where μ and μ' are the reduced masses of reactants and products, respectively.

It should be pointed out that for many systems λ_t is sufficiently large that the gaussian shape of the surprisal dominates over that of the prior and therefore both exponential arguments (i.e. (3) and (7)) can be related, e.g.

$$\lambda_t \{ E'_t{}^{1/2} - \epsilon^{1/2} \}^2 \simeq \frac{\ln 2}{\alpha^2} (r - r^*)^2 \quad (9)$$

from which we can obtain $\epsilon = r^{*2} E \simeq E'_t$ and $\lambda_t = \ln 2 / \alpha^2 E$. In this case E'_t can be written

$$E'_t = (sE_t^{1/2} + R^{1/2})^2, \quad (10)$$

where R can be obtained by the impulsive model of Herschbach [10] (e.g. R is identified as the value of E'_t in the limit $E_t = 0$) namely,

$$R = (\mu_{C, H, X} / \mu') R_0. \quad (11)$$

R_0 is the difference between the electron affinity of the halogen and the bond

dissociation energy of the alkyl halide. In contrast, a simple hard sphere model [17] gives a linear dependence of E'_t upon E_t

$$E'_t = \frac{3(E_t + Q_{\max})^2 - y^2 E_t^2}{6(E_t + Q_{\max})^2 - 3y E_t^2} \quad \text{if } E_t \leq Q_{\max}/(y-1), \quad (12 a)$$

where $y = \mu/\mu'$, and

$$E'_t = \frac{2}{3}(E_t + Q_{\max}) \quad \text{if } E_t \geq Q_{\max}/(y-1). \quad (12 b)$$

These model predictions including the present experimental E'_t versus E_t results are shown in figure 6. It should be noted that the linear behaviour of E'_t versus E_t is a consequence of a single set of c.m. parameters sufficing to fit the angular distributions but the uncertainty estimated by observing the effect of changes in the c.m. recoil parameter on the fits is not greater than ca. 10 per cent on each

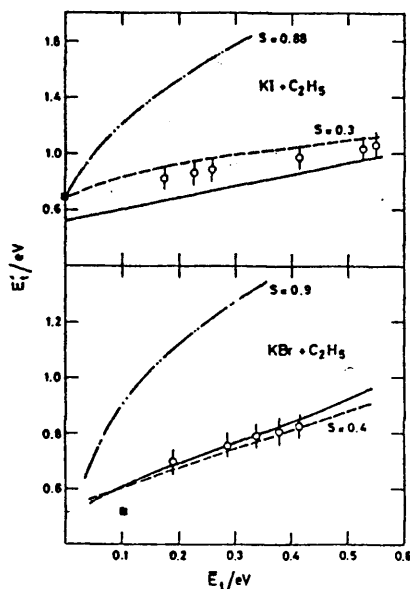


Figure 6. Experimental and model predictions of the average product translational energy E'_t , plotted versus the average translational energy of reactants E_t . Top (bottom): $K + C_2H_5I(C_2H_5Br) \rightarrow C_2H_5 + KI(KBr)$ reaction. Open symbols: experimental. Solid line, calculated according to hard sphere collision model given by (12). Close square: calculated value of E'_{th} based on the modified Herschbach approximation (13). Dashed-dot line, calculated according to the impulsive model of Levine and coworkers (10) with $s = (\mu/\mu')^{1/2}$. Broken-line, same as the double-dot one but with the empirical values of 0.3 (top) 0.4 (bottom). In the top figure, and for clarity, not all the points are shown even though they lie on the line represented by (6) (see text).

Table 3. Summary of results on product average translational energy and most probable momentum for the $K + RX$ ($R = CH_3, C_2H_5$; $X = I, Br$) $\rightarrow KX + R$ reactions.

Reaction	Expt.	E'_{th}/eV Theor.	Expt.	dE'_t/dE_t Theor.	$P'_0/\text{\AA}^{-1}\dagger$
$K + CH_3I$	0.64 (c)	0.57 (d); 0.76 (a)	0.7 (b); 0.9 (c)	1-0.67 (f); 0.45 (b)	10.6 (c); 11.8 (c)
$K + C_2H_5I$	0.72 (h)	0.53 (d); 0.69 (g)	0.65 (h)	0.81-0.67 (f); 0.79 (e)	13.5 (h)
$K + CH_3Br$	0.95 (a)	0.76 (d); 0.68 (a)	0.73 (a)	1-0.67 (f); 0.48 (e)	10.5 (i)
$K + C_2H_5Br$	0.65 (h)	0.53 (d); 0.51 (g)	0.57 (h)	0.81-0.67 (f); 0.81 (e)	12.6 (h)

† Estimated from (14) in the limit $E_t = 0$.

(a) From [22].

(b) From [35].

(c) From [3] (also [34]).

(d) From [12].

(e) From the model reported in [14].

(f) From [12]; both higher and lower values are reported.

(g) Obtained by using (13) with $E_{th} = 0$ and 0.10 eV for I and Br reactions respectively [36].

(h) Present results.

(i) Estimated from [22].

E'_t point. The slope of the line through the points, dE'_t/dE_t , is a measure of the translational energy dependence of the average product translational energy and it is summarized in table 3. The square (closed) symbol in the figure is the value of E'_t at the threshold E_{th} , denoted E'_{th} and it was calculated by the modified photodissociation model suggested by Pang *et al.* [22] which gives

$$E'_{th} = (\mu_{RX}/\mu_{MX,N})(R_0 + E_{th}), \quad (13)$$

i.e. the translational threshold E_{th} is added to the value of (11).

It is seen from table 3 and figure 6 that the average product translational energy is strongly dependent on the average collision energy (e.g. $dE'_t/dE_t \geq 0.5$). Although earlier models [5] did not predict such a large energy dependence current theoretical treatments are consistent with the experimental values of dE'_t/dE_t . Note how the modified hard sphere calculation (12) gives a satisfactory data representation and that the model proposed by Levine and co-workers (7) and (10) only gives a good E'_t versus E_t prediction if (a) the modified Herschbach model is used for the R value and (b) lower empirical s values are used instead of the model's values given by $s = (\mu'/\mu)^{1/2}$ (cf. figure 6 for a comparison of s values). This failure could be interpreted as an indication that the RX molecule is not as rigid as supposed. In the spirit of the momentum transfer or Franck-Condon like constraint it seems as if the collision were not so adiabatic as the alkyl group increases from CH_3 to C_2H_5 . Indeed considering this effect the present dE'_t/dE_t values (increasing as the size of the alkyl group diminishes) give some indication that more energy from the available exoergicity goes into vibrational energy of the C_2H_5 in comparison with the CH_3 radical, as suggested by early computational [37] and experimental [7, 27 (b)] studies. In fact this would be consistent with the different state-to-state reaction cross section found in [1] when both $K + CH_3I$ and $K + C_2H_5I$ excitation functions were compared. However, this conclusion should be taken as a preliminary indication and obviously more work will be required in this direction.

On the other hand with respect to the halogen effect although recent studies [28] on energy disposal in the $M + X_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) family reaction indicated an increase in the repulsive character (i.e. higher slope dE'/dE_t) as the halogen changes from $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$, the present comparison of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ does not show any indication on such a halogen effect.

Finally Herschbach [10] has shown that it is advantageous to compare recoil distributions alternatively as a function of the product momentum and Bernstein and Wilcomb [3] have clearly proved that the gross differences in peak position in either product vibrational or translational energy distributions, for a given family of reactions, can be removed by the proper transformation to recoil momentum space via the relation

$$p' = (2\mu' E_t)^{1/2}. \quad (14)$$

They found that the key variable, the product recoil momentum p' was similar for all the reactions $\text{K} + \text{CH}_3\text{I}$, CF_3I ; $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{I}$ and CF_3I . To show a similar conclusion table 3 also lists the results of this simplistic approximation reporting the most probable momentum $p_0(E_t)$ in the limit $E_T = 0$ for the $\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ and $\text{K} + \text{CH}_3\text{X}$ reactions. It is seen that the KBr or KI carries the same momentum provided that (a) the total energy available to the products is the same and (b) the collision partner is also the same i.e. $p_0 = 12.6 \text{ \AA}^{-1}$, 11.5 \AA^{-1} for $R = \text{C}_2\text{H}_5$ or 10.5 \AA^{-1} , 11.5 \AA^{-1} when $R = \text{CH}_3$. It is interesting to note the similar increases in p_0 on passing from $\text{K} + \text{CH}_3\text{X}$ to $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ indicating that the same mass effect (i.e. $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$) starts the observed small momentum change. Again the important variable is the product recoil momentum and as was stated [3] the impulsive photodissociation model of Herschbach 'captures the essence of the physical situation for the $\text{RX} + \text{M} \rightarrow \text{MX} + \text{R}$ reaction' and at least (see table 3 and figure 6) in the limit of $E_T = 0$ can predict satisfactorily the most probable value of E_t or recoil momentum, p_0 .

3.4. Simple collision model

To account for the product-angle (c.m.) distributions several collision models have been proposed [9] and particularly the DIPR-DIP model [38-40] which has been compared with experimental results for the $M + \text{CH}_3\text{I}$ reaction ($M = \text{alkali}$) with good agreement for the angular distributions [38-41]. In spite of that, we shall present in a forthcoming study a DIPR-DIP application to the present $\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ (and other analogous systems) reactions. In this section we report a simple modified hard sphere model [42], it is an extension of previous excitation function work [17, 43], to reproduce the main features of a simple representation of the $\text{RX} + \text{M} \rightarrow \text{MX} + \text{R}$ observed in the (c.m.) product angle-velocity distributions.

Our starting point is the reactant-product hard sphere interaction shown in figure 7 where allowance was made for a different sphere diameter (i.e. $D \neq D'$). As can be seen in the figure the reactive scattering angle X is obtained by adding X_1 and X_2 , i.e.

$$X = X_1 + X_2 = \cos^{-1}(b/D) + \cos^{-1}(b'/D'), \quad (15)$$

where $b(b')$ is the reactant (product) impact parameter therefore if for a given trajectory (given b , E_T) we relate b and b' (via (15) the differential reaction cross

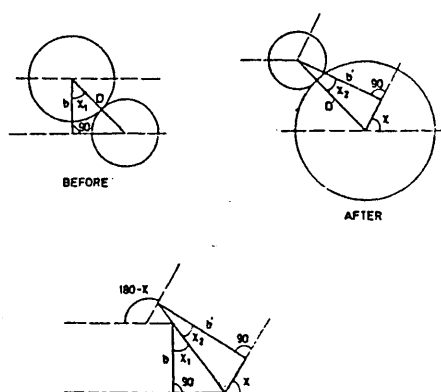


Figure 7. Schematic representation of the two hard spheres interaction adopted in the present (§ 3.4) collision model. Bottom graphic illustration is to explain (15) of the text.

section $\sigma(X, E'_t)$ can be obtained from

$$\sigma(X, E'_t) = \frac{b}{|\sin \chi(\tilde{e}X/\tilde{e}b)|}. \quad (16)$$

One way to relate b and b' , that adopted here, is to take advantage of the angular momentum conservation, namely

$$\mu E_t b^2 = \mu' E'_t b'^2, \quad (17)$$

where $\mu(\mu')$ is the reactant (product) reduced mass; and then force this condition to evaluate the reaction cross-section. Here we have imposed this condition to the total product density of states dependence of σ_R developed by Levine and Bernstein [16]. According with the information theoretic approach, for the atom-diatom scheme, the detailed kinetic constant is given by

$$k(E_t \rightarrow E'_t) = v_R \sigma_R(E \rightarrow E'_t) = C \rho(E'_t; E), \quad (18)$$

where $\sigma_R(E_t E'_t)$ is the detailed reaction cross-section, C is a factor independent of E'_t , $\rho(E'_t; E)$ the product density of states at a given translational energy and E the total energy available to the products. By substituting $\sigma_R(E_t \rightarrow E'_t) = \pi b_{\max}^2(E_t \rightarrow E'_t)$ and $E_t = \frac{1}{2} \mu v_R^2$ where b_{\max}^2 is the maximum value of the impact parameter allowed for the reaction (17) can be written as

$$E_t b_{\max}^2(E_t \rightarrow E'_t) = a E_t^{1/2} (E - E'_t), \quad (19)$$

where the RHHO approximation [44] was used for the density of states, i.e.

$\rho(E_t: E) = A'_T A'_I E_t^{1/2} (E - E_t)$, $A'_T A'_I$ are the typical RRHO approximation constants [24] and a is an E_t independent factor given by

$$a = \mu^{3/2} C E_t^{1/2} A'_T A'_I / \sqrt{2\pi}.$$

Now, by forcing the hard sphere orbital angular momentum we obtain

$$b'_{\max}(E_t \rightarrow E_t) = \frac{a E_t^{1/2} (E - E_t)}{\mu' E_t} \quad (20)$$

by comparing equations (17) and (19).

Of course, this is a strong approximation because we are neglecting the rotational angular momentum but by so doing we can conserve the rigid sphere description and carry out our simple calculation (via equation (16)) of the differential reaction cross section. We anticipate that one of our goals is to show how, within the simple modified hard sphere collision framework, we can provide a reasonable explanation of the main features observed in the present product (c.m.) angle-velocity distributions. Obviously another reasonable condition must be imposed to this model representation and it is that $b' \leq D'$ for any E_t , i.e. to insure that b does not diverge when $E_t \rightarrow 0$. This gives the following conditions (via the angular momentum conservation e.g. (20)):

$$b' = D', \quad \text{if } E_t < E^* \quad (21 a)$$

$$b' = D' \left[\left(\frac{E^*}{E_t} \right)^{1/2} \left(\frac{E - E_t}{E - E^*} \right) \right]^{1/2}, \quad \text{if } E_t \geq E^*; \quad (21 b)$$

of course E^* is defined by

$$D'^2 = \frac{a}{\mu'} E^{*-1/2} (E - E^*).$$

So far, to calculate the differential cross section $\sigma_R(X, E_t)$, E^* and the D'/D ratio must be known. Typically we generate trajectories for a given b/D and E_T as follows, for each E_t we calculate b'/D' and X via (21) and (15) respectively and then $\sigma(X, E_t)$, from (16). This procedure is repeated to cover the whole $0 \leq b/D \leq 1$ and $0 \leq E_t \leq E$ range of values and can be represented either by the full contour map, $\sigma_R(X, E_t)$ or by the angle or recoil energy distribution $I(\theta)$, $P(E_t)$ respectively after the proper $\sigma_R(X, E_t)$ integration upon the corresponding E_t or θ variable.

For the present model calculations we have used as E^* input data [45] the empirical E_t values given by (5) and (6). Figure 8 shows both experimental (obtained by using table 2 c.m. distributions) and present model calculations of the KI contour map from the $K + C_2H_5I$ reaction cross section at 0.40 eV of collision energy. Again care should be taken in interpreting these results because no velocity analysis of the KI was performed and the goal of the present comparison is to show how the main topological features of the polar map i.e. scattering into the backward hemisphere, high fraction of the total energy into products translational energy, can be explained, in the simplest form, by the present modified rigid sphere interactions. Once allowance is made for the atom-diatom density of states (the prior or statistical distribution) we need to introduce the rigid sphere

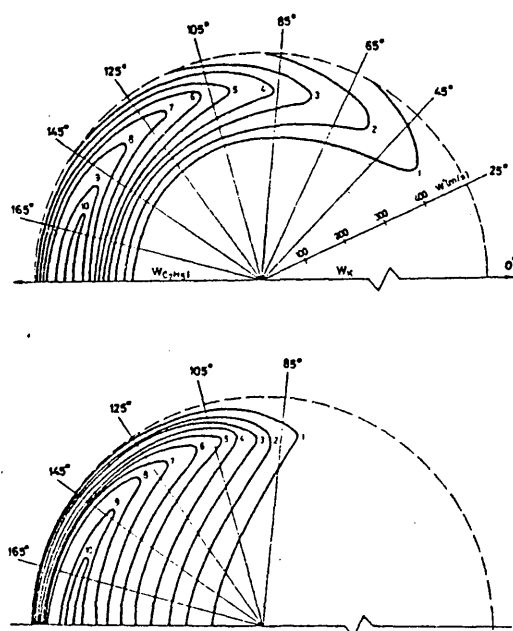


Figure 8. Polar contour maps of KI flux from $K + C_2H_5I$ at $E_t = 0.40$ eV. Top. Obtained via the table 2 c.m. angular distributions. Bottom. Calculated by the present modified hard sphere model. Dashed line represents the maximum value of σ allowed by energetics. Intensity values in arbitrary units.

interaction scheme, via the orbital angular momentum conservation, to recover the specific features of the KI map as an indication that (again) repulsive, close collision, interaction plays the major role in the actual reaction dynamics, that, as we might expect, is related to the transition from the covalent to ionic character of the potential occurring at small $K-XR$ distance with the release of a large amount of repulsive energy; these main features seem to be predicted by the present model. Finally figure 5 (dashed line) shows the (model) calculated angular distribution now for the KBr from the $K + C_2H_5Br$ at $E_t = 0.28$ eV with an optimal value of $D'/D = 0.15$. Again the agreement is quite satisfactory particularly in the backward cone.

4. CONCLUDING REMARKS

The present study was dedicated to measuring the BrK angular distribution from the $K + C_2H_5Br \rightarrow KBr + C_2H_5$ reaction and to analyse these and previous

KI angular distributions from the $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$ reaction over the total collision energy range of 0.17 eV to 0.55 eV. In spite of the fact that product velocity analysis were not available we may conclude that using the uncoupled (c.m.) angular and recoil energy distribution to recover the laboratory angular distribution it is possible to deduce reliable differential cross sections, or at least, to obtain the main features of the reaction dynamics including some qualitative changes that we might expect as either the reactant halogen or the alkyl group is changed.

The main results of the present work for the two $K + C_2H_5I$ and C_2H_5Br (c.m.) differential reaction cross sections may be summarized as follows: (a) over the whole energy range the KX is scattered preferentially into the backward hemisphere, indicating a typical case of a direct and rebound reaction mechanism; (b) a large fraction of the available energy goes into product translation and the average translational energy of the products increases linearly with increasing collision energy as found by equations (5) and (6); (c) although no effect is seen in the differential cross sections as the halogen is changed there is some evidence that the heavier the alkyl group the broader the backward cone of the KX scattering which was related with some torque effect during the reactive collision as the alkyl group size increases.

With respect to the present data, comparison with current theoretical models, including the modified hard sphere collision model presented here, we note that: (i) Herschbach's photodissociation model describes satisfactorily both the shapes of the product recoil energy and the most probable values of E'_i or p'_i in the limit of $E_k = 0$. The product energy threshold was only reproduced when it was properly modified, by including the reaction threshold as shown in figure 6 and (13); (ii) with respect to the impulsive model proposed by Levine and co-workers for the translational energy disposal only a reasonable E'_i versus E_k prediction is obtained if first the modified Herschbach's model is used for the R value and secondly lower empirical s values are used instead of those predicted by the model given by $s = (\mu'/\mu)^{1/2}$. This failure has been interpreted as a consequence of the non-adiabatic character of the collision as the size of the alkyl group increases also shown by the fact that more energy goes into vibration in the ethyl versus methyl product reactions, (iii) it seems that the present modified and other hard sphere models applied here are able to reproduce the essential features of the actual dynamics and, once allowance is made for the angular momentum conservation, they contain the repulsive character of the interaction, being able to reproduce the main topological features of the reactive contour map of the present differential cross sections, i.e. backward peaked and the release of a large amount of repulsive energy into product translational energy.

Finally it should be emphasized that our goal was to obtain the most important features of the differential cross section and to note the possible qualitative effects in the $K + C_2H_5I$, Br comparison. Of course before any complete and quantitative conclusion can be made, more experimental work measuring the product velocity distributions for the complete family of reactions will be required. In this context an experimental study would be worthwhile basically in the high energy range not only to see more quantitatively the reactive features but also to obtain information on the concurrent inelastic scattering as well as the possibility of high energy super-inelastic predictions recently made [12] for this family of systems. Work in this direction will be in progress in our laboratory.

REFERENCES

- [1] AOIZ MOLERES, F. J., HERRERO, V. J., and GONZÁLEZ UREÑA, A., 1981, *Chem. Phys.*, **59**, 61.
- [2] AOIZ, F. J., 1980, Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- [3] BERNSTEIN, R. B., and WILCOMB, B. E., 1977, *J. chem. Phys.*, **67**, 5809.
- [4] Cf. the alkaline earth reactions, e.g., LIN, S.-M., MIMS, C. A., and HERM, R. R., 1973, *J. phys. Chem.*, **77**, 569, and references cited therein.
- [5] GONZÁLEZ UREÑA, A., and BERNSTEIN, R. B., 1974, *J. chem. Phys.*, **61**, 4101. See also : WILSON, K. R., and HERSCHBACH, D. R., 1968, *J. chem. Phys.*, **49**, 2676. MARTIN, L. R., and KINSEY, J. L., 1967, *J. chem. Phys.*, **46**, 4834.
- [6] ROTZOLL, G., VIARD, R., and SCHUGERL, K., 1975, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 353.
- [7] KINSEY, J. L., KWEI, G. H., and HERSCHBACH, D. R., 1976, *J. chem. Phys.*, **64**, 1914.
- [8] An illustration of this problem is presented in [5] where gaussian and modified maxwellian $P(E')$ functions (of quite different shapes but with the same first moments) yielded equivalent fits to the laboratory angular distributions.
- [9] See for example, the review of TRUHLAR, D. G., and DIXON, D. A., 1979, *Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist*, edited by R. B. Bernstein (Plenum Press).
- [10] HERSCHBACH, D. R., 1973, *Faraday Discuss. chem. Soc.*, **55**, 233.
- [11] KAFRI, A., POLLAK, E., KOSLOFF, R., and LEVINE, R. D., 1975, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 201.
- [12] KAPLAN, H., and LEVINE, R. D., 1976, *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 1 ; 1976, *Chem. Phys.*, **18**, 103.
- [13] POLLAK, E., and LEVINE, R. D., 1977, *Chem. Phys.*, **21**, 61.
- [14] KAPLAN, H., and LEVINE, R. D., 1975, *J. chem. Phys.*, **63**, 5064.
- [15] KAFRI, A., SHIMONI, Y., LEVINE, R. D., and ALEXANDER, S., 1976, *Chem. Phys.*, **13**, 323.
- [16] For a review of the information-theoretic approach, see LEVINE, R. D., and BERNSTEIN, R. B., 1976, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. II, edited by W. H. Miller (Plenum).
- [17] GONZÁLEZ UREÑA, A., and AOIZ, F. J., 1977, *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 281.
- [18] (a) ZAREMBA, S. K., 1966, *Ann. Mat.*, **4**, 73, (b) WARNOCK, T. T., 1967, Theoretical Chemistry Institute University of Wisconsin, Report WIS-TCI-247G.
- [19] See GILLEN, K. T., 1970, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, (program KICM).
- [20] See SAEZ RABANOS, V., 1978, Tesina de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Complutense, Madrid. The main modifications are that we can use TOF data directly as input to the program and that the average procedure has been extended to the out-of-plane scattering.
- [21] LITVAK, H. E., GONZÁLEZ UREÑA, A., and BERNSTEIN, R. B., 1974, *J. chem. Phys.*, **61**, 738 ; *Ibid.*, **61**, 4091.
- [22] PANG, H. F., WU, K. T., and BERNSTEIN, R. B., 1978, *J. chem. Phys.*, **69**, 5267.
- [23] LITVAK, H. E., 1974, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin.
- [24] PACE, S. A., PANG, H. F., and BERNSTEIN, R. B., 1974, *J. chem. Phys.*, **66**, 3635.
- [25] WU, K. T., PANG, H. F., and BERNSTEIN, R. B., 1978, *J. chem. Phys.*, **68**, 1064.
- [26] GERSH, M. E., and BERNSTEIN, R. B., 1971, *J. chem. Phys.*, **55**, 4661 ; 1972, *Ibid.*, **56**, 6131.
- [27] (a) KWEI, G. H., NORRIS, J. A., and HERSCHBACH, D. H., 1969, *J. chem. Phys.*, **50**, 22276 ; (b) 1970, *Ibid.*, **52**, 1317.
- [28] (a) SHAPIRO, M., and ZEIRI, Y., 1979, *J. chem. Phys.*, **70**, 5264. (b) ZEIRI, Y., and SHAPIRO, M., 1978, *Chem. Phys.*, **31**, 217. (c) 1981, *J. chem. Phys.*, **75**, 1170.
- [29] They have been elegantly reviewed in the discussion of [3].
- [30] KINSEY, J. L., 1971, *J. chem. Phys.*, **54**, 1206.
- [31] BEN-SHAUL, A., LEVINE, R. D., and BERNSTEIN, R. B., 1972, *J. chem. Phys.*, **57**, 5427.
- [32] LEVINE, R. D., and BERNSTEIN, R. B., 1974, *Acts chem. Res.*, **7**, 393.
- [33] BERNSTEIN, R. B., and LEVINE, R. D., 1975, *Adv. atom. molec. Phys.*, **11**, 215.
- [34] RULIS, A. M., and BERNSTEIN, 1972, *J. chem. Phys.*, **57**, 5497.
- [35] ROTZOLL, G., VIARD, R., and SCHUGERL, K., 1975, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 353.
- [36] For the $K + C_2H_5I$ (see [1]) $E_{th} \approx 0.0$ eV was assumed. For the $K + C_2H_5Br$ $E_{th} \approx 0.10$ according to unpublished data of this laboratory (V. J. Herrero *et al.*, in preparation).

- [37] RAFF, L. M., 1966, *J. chem. Phys.*, **44**, 1202. Erratum, 1969, *J. chem. Phys.*, **50**, 2276.
- [38] HARRIS, R., 1970, Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
- [39] WEINSTEIN, N. D., 1970, Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
- [40] HSU, D. S. Y., 1974, Ph.D. Thesis. Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
- [41] KUNTZ, P. J., 1970, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2980.
- [42] TABARES, F., 1978, Tesina de Licenciatura, Facultad de Química. Universidad Complutense (Madrid).
- [43] MARRON, M. T., 1973, *J. chem. Phys.*, **58**, 153 ; 1970, *Ibid.*, **52**, 4060.
- [44] See for example [14] and references cited therein.
- [45] It can be shown from (20) and the condition given by (21) that the model average E' value is almost coincident with the E^* value.

224

BIBLIOGRAFIA

1. S. Chapman, T.G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, Cambridge (1939)
2. S. Glasstone, K.J. Laidler & H. Eyring. *Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York (1941)
3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss & R.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. J. Wiley & Sons, New York (1954), reimpresión (1964)
4. N.F. Mott & H.S.W. Massey. *The Theory of Atomic Collisions*. Oxford University Press, Oxford (1949). Segunda edición.
5. R.D. Levine. *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes*. Clarendon Press, Oxford (1969)
6. M.S. Child. *Molecular Collision Theory*. Academic Press, New York (1974)
7. M.R.C. McDowell (ed.). *Atomic Collision Processes*. North Holland Publ. Co., Amsterdam (1964)
8. H.S.W. Massey. *Electronic and Ionic Impact Phenomena. Vol 3, Slow Collision of Heavy Particles*. Clarendon Press, Oxford (1971)
9. H. Hartmann (ed.). *Chemische Elementarprozesse*. Springer-Verlag, Berlin (1968)
10. E.E. Nikitin. *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*. Clarendon Press, Oxford (1974)
11. J.B. Hasted. *Physics of Atomic Collisions*. Elsevier, New York (1964), segunda edición (1972)
12. R.D. Levine & R.B. Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics*. Clarendon Press, Oxford (1974)

13. W.H. Miller (ed.). *Dynamics of Molecular Collisions. Part B*. Plenum Press, New York (1976)
14. D.R. Herschbach. *Adv. Chem. Phys.* 10, 319 (1976)
15. M.A.D. Fluendy (ed.). *Adv. Chem. Phys.* 30, (1974)
16. T. Carrington. *Discuss. Faraday Chem. Soc.* 33, 44 (1962)
17. K.J. Laidler & J.C. Polanyi. *Progress in Reaction Kinetics* 3, 1 (1965)
18. J.C. Polanyi. *Discuss. Faraday Chem. Soc.* 44, 293 (1967)
19. T. Carrington & J.C. Polanyi. *MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series 1. Vol 9*, p. 135. (J.C. Polanyi ed.). Butterworth, Oxford (1972)
20. J.L. Kinsey. *MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series 1. Vol. 9*, p. 123. (J.C. Polanyi ed.). Butterworth, Oxford (1972)
21. D.R. Herschbach. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 233 (1973)
22. R.N. Zare & Dagdigian. *Science* 185 (1974)
23. J.P. Toennies. *Physical Chemistry, an Advanced Treatise. Vol. VIA*, p. 237. (H. Eyring, D. Henderson & W. Jost eds.). Academic Press, New York (1974)
24. J.M. Farrar & Y.T. Lee. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 25, 357 (1974)
25. J.C. Polanyi & J.L. Schreiber. *Physical Chemistry, an Advanced Treatise. Vol VIA*, p. 383. (H. Eyring, D. Henderson & W. Jost eds.). Academic Press, New York (1974)
26. I.W.M. Smith. *Adv. Chem. Phys.* 28, 1 (1975)

27. J.C. Polanyi, J.T. Sloan & J. Warnner. *Chem. Phys.* 13, 1 (1976)
28. D.R. Herschbach. *Pure and Appl. Chem.* 47, 61 (1976)
29. R.B. Bernstein. *Adv. At. Mol. Phys.* 15, 167 (1979)
30. M.R. Levy. *Dynamics of Reactive Collisions, Progress in Reaction Kinetics. Vol 10.* Pergamon Press (1979)
31. R.N. Zare. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 7 (1979)
32. R. Grice. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 16 (1979)
33. C.B. Moore & I.W.M. Smith. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 146 (1979)
34. R.B. Bernstein (ed.). *Atom-Molecule Collision Theory (A Guide for the Experimentalist)*. Plenum Press, New York (1979)
35. N. Basco & R.G.W. Norrish. *Discuss. Faraday Soc.* 33, 99 (1962)
36. K.G. Anlauf, P.J. Kuntz, D.H. Maylotte, P.D. Pacey & J.C. Polanyi. *Discuss. Faraday Soc.* 44, 183 (1967)
37. K.L. Kompa, J.H. Parker & G.C. Pimentel. *J. Chem. Phys.* 49, 4257 (1968)
38. J.H. Parker & G.C. Pimentel. *J. Chem. Phys.* 51, 91 (1969)
39. M.J. Berry. *J. Chem. Phys.* 59, 6229 (1973)
40. P.R. Brooks. *Chemical Applications of Lasers.* (C.B. Moore ed.). Academic Press, New York (1974)
41. R.L. Dunoyer. *Comptes Rend.* 152, 594 (1911)
42. O. Stern. *Z. Physik*, 7, 249 (1921); W. Gerlach und O. Stern. *Z. Physik* 8, 110, 9, 349 (1922)
43. R.G.J. Fraser. *Molecular Rays.* Cambridge University Press, London (1931)

44. K.F. Smith. *Molecular Beams*. Oxford University Press, London (1955)
45. N.F. Ramsay. *Molecular Beams*. Oxford University Press, London (1956)
46. E.H. Taylor & S. Datz. *J. Chem. Phys.* 23, 1711 (1955)
47. S. Datz & E.H. Taylor. *J. Chem Phys.* 25, 389 (1956). *ibid.* 25, 395 (1956)
48. J. Ross (ed.). *Molecular Beams*, en *Advances in Chemical Physics*. Vol 10. Wiley & Sons, New York (1966)
49. E.F. Greene, A.L. Morsound, J. Ross. *Adv. Chem. Phys.* 10, 135 (1966)
50. A.R. Blythe, M.A.D. Fluendy & K.P. Lawley. *Quart. Rev.* 20, 465 (1966)
51. (a) J.P. Toennies, en *Chemische Elementarprozesse*. (H. Hartmann et al. eds.). Springer-Verlag, Berlin (1968)
(b) J.P. Toennies. *Ber. Bunsenges.* 72, 927 (1968)
52. E.F. Greene & J. Ross. *Science* 159, 587 (1968)
53. C.H. Schlier (ed.). *Molecular Beams and Reaction Kinetics*. Academic Press, New York (1970)
54. M.A.D. Fluendy & K.P. Lawley. *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*. Chapman & Hall, London (1973)
55. R. Grice. *Molecular Scattering. Physical and Chemical Applications*, en *Adv. Chem. Phys.* Vol XXX, K.P. Lawley (ed.), 247 (1975)
56. P.R. Brooks & E.F. Hayes (eds.). *State-to-State Chemistry*. ACS Symposium Series, No. 56. Amer. Chem. Soc, Washington D.C. (1977)
57. S.H. Bauer. *Chem. Rev.* 78, 147 (1978)
58. R.R. Herm en *The Alkali Halide Vapors*. P. Davidovits & D.L. McFadden (eds.). Academic Press, New York (1978)

59. A.E. Grosser, A.R. Blythe & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 42, 1268 (1965)
60. K.T. Gillen, C. Riley & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 50, 4019 (1969)
61. K.T. Gillen, A.M. Rulis & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 54, 2831 (1971)
62. (a) A.M. Rulis. *Ph. D. Thesis*. University of Wisconsin, Madison (1972)
(b) A.M. Rulis & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 57, 5497 (1972)
(c) R.B. Bernstein & A.M. Rulis. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 293 (1973)
63. H. Pauly & J.P. Toennies. *Adv. At. Mol. Phys.* 1, 195 (1965)
64. J.B. Anderson & J.B. Fenn. *Phys. Fluids* 8, 780 (1965)
65. J.B. Anderson, R.P. Andres & J.B. Fenn. *Adv. Chem. Phys.* 10, 275 (1966)
66. N. Abuaf, J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B. Fenn & D.R. Miller. *Rarified Gas Dynamics*, 5. Vol III. Academic Press, New York (1967)
67. T.H. Bull & P.B. Moon. *Discuss. Faraday Soc.* 17, 54 (1954)
68. M.R. Levy, C.T. Rettner & J.P. Simons. *Chem. Phys. Lett.* 54, 120 (1978)
69. Dubrin. *MTP International Review of Science. Physical Chemistry Series* 1. Vol 9. J.C. Polanyi (ed.). Butterworth, Oxford (1972)
70. E.E. Muschlitz Jr. *Adv. Chem. Phys.* 10, 171 (1966)
71. T. Carrington & D. Garvin. *The Chemical Production of Excited States. in Comprehensive Chemical Kinetics. Vol 3, p. 107.* C.H. Bamford &

- C.F.H. Tipper (eds.). Elsevier, London (1969)
72. K.R. Wilson. *Chemistry of the Excited State*. J. Pitts (ed.). Gordon & Breach, London (1970)
73. T.J. Odiorne, P.R. Brooks & J.V. Kasper. *J. Chem. Phys.* 55, 1980 (1971)
74. F. Engelke, J.C. Whitehead & R.N. Zare. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62, 222 (1977)
75. J.E. Mosch, S.A. Safron & J.P. Toennies. *Chem. Phys.* 8, 304 (1975)
76. S. Stolte, A.E. Proctor & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 62, 2506 (1975)
77. S. Stolte, A.E. Proctor, W.M. Pope & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 66, 3468 (1977)
78. L. Zandee & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 68, 3760 (1978)
79. R. Grice, J.E. Mosch, S.A. Safron & J.P. Toennies. *J. Chem. Phys.* 53, 3376 (1970)
80. C. Maltz, N.D. Weinstein & D.R. Herschbach. *Mol. Phys.* 24, 133 (1972)
81. (a) R.J. Beuhler & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 56, 6131 (1972)
(b) *ibid.* *Chem. Phys. Lett.* 2, 166 (1968)
82. (a) P.R. Brooks & E.M. Jones. *J. Chem. Phys.* 45, 3449 (1966)
(b) P.R. Brooks. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 299 (1973)
83. D.R. Herschbach, G.H. Kwei & J.A. Norris. *J. Chem. Phys.* 34, 1842 (1961)
84. (a) G.H. Kwei & D.R. Herschbach. *J. Chem. Phys.* 51, 1742 (1969)

- (b) G.H. Kwei, J.A. Norris & D.R. Herschbach. *J. Chem. Phys.* 50, 2276 (1969). *ibid.* 52, 1317 (1970)
85. M.K. Bullitt, C.H. Fisher & J.L. Kinsey. *J. Chem. Phys.* 60, 478 (1974)
86. J.D. McDonald, P.R. Le Breton, Y.T. Lee & D.R. Herschbach. *J. Chem. Phys.* 59, 769 (1972)
87. C.F. Carter, M.R. Levy & R. Grice. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 357 (1973)
88. M.R. Levy. *Ph. D. Thesis*, Cambridge (1973)
89. C.F. Carter. *Ph. D. Thesis*, Cambridge (1973)
90. P.St.A.G. Radlein, J.C. Whitehead & R. Grice. *Mol. Phys.* 29, 1813 (1975)
91. T.P. Schaefer, P.T. Siska, J.M. Parson, F.P. Tully, Y.C. Wong & Y.T. Lee. *J. Chem. Phys.* 53, 3385 (1970)
92. J.M. Parson, K. Shobatake, Y.T. Lee & S.A. Rice. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 344 (1973)
93. D.S.Y. Hsu, G.M. Weinstein & D.R. Herschbach. *Mol. Phys.* 29, 257 (1975)
94. D.S.Y. Hsu, G.M. McClelland & D.R. Herschbach. *J. Chem. Phys.* 61, 4927 (1974)
95. H.G. Bennewitz, R. Haerten, O. Klais, G. Muller. *Z. Phys.* 249, 168 (1971)
96. H.G. Bennewitz, R. Haerten & G. Muller. *Chem. Phys. Lett.* 12, 335 (1971)

97. S.M. Freund, G.A. Fisk, D.R. Herschbach & W. Klemperer. *J. Chem. Phys.* 58, 3785 (1971)
98. G.E. Bush & K.R. Wilson. *J. Chem. Phys.* 56, 3626 (1972)
99. P.A. Schultz, A.S. Sudbo, D.J. Krajnovich, H.S. Kwok, Y.R. Shen & Y.T. Lee. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 30, 379 (1979)
100. (a) L. Zandee & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 71, 1359 (1979)
(b) P.M. Johnson. *Acc. Chem. Res.* 13, 20 (1980)
101. Y.T. Lee, J.D. McDonald, P.R. Le Breton & D.R. Herschbach. *Rev. Sci. Instr.* 40, 1402 (1969)
102. M. Menzinger. *Electronic Chemiluminescence in Gases, en Potential Energy Surfaces*. K.P. Lawley (ed.). John Wiley & Sons, New York (1980)
103. C.D. Jonah, Ch. Ottinger & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 56, 263 (1972)
104. D.H. Levy, L. Wharton & R.E. Smalley. *Laser Spectroscopy in Supersonic Jets, en Chemical and Biochemical Applications of Lasers*. C.B. Moore (ed.). Academic Press, New York (1977)
105. K.P. Lawley (ed.). *Potential Energy Surfaces*. John Wiley & Sons, New York (1980)
106. H.W. Cruse, P.J. Dagdigian & R.N. Zare. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 277 (1973)
107. (a) G.P. Smith, J.C. Whitehead & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 64, 2632 (1976)
(b) G.P. Smith & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 67, 4912 (1977)
108. J.G. Pruett & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 64, 1174 (1976)

109. M.P. Sinha, C.D. Calwell & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 61, 491 (1974)
110. J.L. Kinsey. *J. Chem. Phys.* 66, 2560 (1977)
111. A. Persky, E.F. Greene & A. Kuppermann. *J. Chem. Phys.* 49, 2347 (1968)
112. A. Persky. *J. Chem. Phys.* 50, 3835 (1969)
113. W.B. Miller, S.A. Safron & D.R. Herschbach. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 44, 108 (1967)
114. E. Pollak & R.D. Levine. *Chem. Phys.* 21, 61 (1977)
115. R.B. Bernstein & B.E. Wilcomb. *J. Chem. Phys.* 67, 5809 (1977)
116. R. Wolfgang. *Acct. Chem. Res.* 3, 48 (1970)
117. S.A. Safron, N.D. Weinstein, D.R. Herschbach & J.C. Tully. *Chem. Phys. Lett.* 12, 564 (1972)
118. R.A. Marcus. *J. Chem. Phys.* 62, 1372 (1975)
119. D.D. Parrish & D.R. Herschbach. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6133 (1973)
120. M.E. Gersh. *Ph. D. Thesis*. University of Wisconsin, Madison (1971)
121. (a) M.E. Gersh & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 55, 4461 (1971);
ibid. 56, 6131 (1972)
(b) G. Rotzoll, R. Viard & K. Schügerl. *Chem. Phys. Lett.* 35, 353 (1975)
122. H.E. Litvak. *Ph. D. Thesis*. University of Wisconsin, Madison (1974)
123. (a) H.E. Litvak, A. González Ureña & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 61, 738 (1974)
(b) *ibid.* 61, 4091 (1974)

124. F.J. Aoiz. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense, Madrid (1981)
125. (a) F.J. Aoiz, V.J. Herrero & A. González Ureña. *Chem. Phys.* 59, 61 (1981)
(b) *ibid.* *Chem. Phys. Lett.* 74, 398 (1980)
126. J.G. Pruett, F.R. Grabiner & P.R. Brooks. *J. Chem. Phys.* 63, 1173 (1975)
127. M.W. Geis, H. Dispert, T.L. Budzynski & P.R. Brooks. P.R. Brooks & E. Hayes (eds.). *ACS Symp. Ser. No 56*, 103 (1977)
128. T.J. Odiorne & P.R. Brooks. *J. Chem. Phys.* 51, 4676 (1969)
129. (a) A.E. Redpath & M. Menzinger. *Can. J. Chem.* 49, 3063 (1971)
(b) *ibid.* *J. Chem. Phys.* 62, 1987 (1975)
130. A.E. Redpath, M. Menzinger & T. Carrington. *Chem. Phys.* 27, 409 (1978)
131. A. Yokozeki & M. Menzinger. *Chem. Phys.* 20, 9 (1977)
132. (a) D.J. Wren & M. Menzinger. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 97 (1979)
(b) *ibid.* *J. Chem. Phys.* 63, 4557 (1975)
133. M. Menzinger & D.J. Wren. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 142 (1979)
134. D.J. Wren & M. Menzinger. *Chem. Phys. Lett.*
135. B.G. Wicke, S.P. Tang & J.F. Frijchtenicht. *Chem. Phys. Lett.* 53, 304 (1978)
136. A. van den Meulen, A.M. Rulis & A.E. de Vries. *Chem. Phys.* 7, 1 (1975)
137. C.T. Rettner & J.P. Simons. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 109 (1979)

138. R.J. Hennessy, Y. Ono & J.P. Simons. *Mol. Phys.* 43, 181 (1981)
139. R.J. Hennessy & J.P. Simons. *Mol. Phys.* 44, 1027 (1981)
140. A. Gupta, D.S. Perry & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 72, 6237 (1980)
141. A. Gupta, D.S. Perry & R.N. Zare. *J. Chem. Phys.* 72, 6250 (1980)
142. S.A. Pace, H.F. Pang & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 66, 3635 (1977)
143. M.T. Marron. *J. Chem. Phys.* 52, 4060 (1970)
144. (a) I. Rusinek & R.E. Roberts. *Chem. Phys.* 1, 392 (1973)
(b) R.E. Roberts & C.I. Nelson. *Chem. Phys. Lett.* 25, 278 (1974)
145. H.K. Shin. *Chem. Phys. Lett.* 34, 546 (1975)
146. H.K. Shin. *Chem. Phys. Lett.* 38, 253 (1976)
147. H.K. Shin. *Chem. Phys. Lett.* 45, 533 (1977)
148. A. González Ureña & F.J. Aoiz. *Chem. Phys. Lett.* 51, 281 (1977)
149. R.M. Harris & R.D. Herschbach. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 121 (1973)
150. P.J. Kuntz. *Mol. Phys.* 23, 1035 (1972)
151. A. Kafri, E. Pollak, R. Kosloff & R.D. Levine. *Chem. Phys. Lett.* 33, 201 (1975)
152. M. Menzinger & A. Yokozeki. *Chem. Phys.* 22, 273 (1977)
153. (a) N.C. Blais & D.L. Bunker. *J. Chem. Phys.* 37, 2713 (1962)
(b) D.L. Bunker & N.C. Blais. *J. Chem. Phys.* 41, 2377 (1964)
154. (a) M. Karplus & L.M. Raff. *J. Chem. Phys.* 41, 1267 (1964)
(b) L.M. Raff & M. Karplus. *J. Chem. Phys.* 44, 1212 (1966)

155. R.A. La Budde, P.J. Kuntz, R.B. Bernstein & R.D. Levine. *Chem. Phys. Lett.* 19, 7 (1973)
156. R.A. La Budde, P.J. Kuntz, R.B. Bernstein & R.D. Levine. *J. Chem. Phys.* 59, 6286 (1973)
157. D.L. Bunker & E.A. Goring-Simpson. *Chem. Phys. Lett.* 15, 521 (1972)
158. D.L. Bunker & E.A. Goring-Simpson. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 93 (1973)
159. (a) I.M. Raff. *J. Chem. Phys.* 44, 1202 (1966)
(b) Erratum: *J. Chem. Phys.* 50, 2276 (1969)
160. J.C. Tully & R.K. Preston. *J. Chem. Phys.* 55, 562 (1971)
161. (a) C.W.A. Evers, A.E. de Vries & J. Los. *Chem. Phys.* 29, 399 (1978)
(b) C.W.A. Evers. *Chem. Phys.* 30, 27 (1978)
162. B.C. Eu. *J. Chem. Phys.* 60, 1178 (1974)
163. B.C. Eu. *Chem. Phys.* 5, 95 (1974)
164. H. Kaplan & R.D. Levine. *J. Chem. Phys.* 63, 5064 (1975)
165. H. Kaplan & R.D. Levine. *Chem. Phys. Lett.* 39, 1 (1976)
166. (a) H. Kaplan & R.D. Levine. *Chem. Phys.* 18, 103 (1976)
(b) A. Kafri, Y. Shimoni, R.D. Levine & S. Alexander. *Chem. Phys.* 13, 323 (1976)
167. A. González Ureña, V.J. Herrero & F.J. Aoiz. *Chem. Phys.* 44, 81 (1979)
168. A. González Ureña, F.J. Aoiz, F.L. Tabarés, V. Sáez y V.J. Herrero

LXXV Aniversario de la R.S.E.F.Q. 27, 57 (1978)

169. A. González Ureña, F.J. Aoiz y V.J. Herrero. *Revista de la Universidad Complutense* 1, 80 (1980)
170. A. González Ureña, V.J. Herrero, F.J. Aoiz, V. Sáez & F.L. Tabarés. *Faraday Discuss. Chem. Soc. Poster Abstract Vol. p. 11* (1979)
171. A. González Ureña, V.J. Herrero & F.J. Aoiz. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 138 (1979)
172. A. González Ureña, F.J. Aoiz, V.J. Herrero y V. Sáez. 3º *Encontro Nacional de Química*. 9P.2, Coimbra (1980)
173. F.J. Aoiz, V.J. Herrero & A. González Ureña. *Third European Study Conference on Low Energy Molecular Collisions. MOLEC III*. Oxford (1980)
174. V.J. Herrero, V. Sáez, F.J. Aoiz, F.L. Tabarés & A. González Ureña. *VIII International Symposium on Molecular Beams*, Cannes (1981)
175. A. González Ureña, F.J. Aoiz y V.J. Herrero. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. Tomo LXXIV, cuaderno 2º (1980)
176. V.J. Herrero, F.L. Tabarés, V. Sáez Rábanos, F.J. Aoiz & A. González Ureña. *Mol. Phys.* 44, 1239 (1981)
177. (a) H.F. Pang, K.T. Wu & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 54, 2088 (1977)
(b) K.T. Wu, H.F. Pang & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 61, 1064 (1978)
178. H.F. Pang. *Ph. D. Thesis*. The University of Texas, Austin (1978)
179. K.T. Wu. *J. Phys. Chem.* 83, 1043 (1979)

180. W.E. Wentworth, R.S. Becker & R. Tung. *J. Phys. Chem.* 71, 1652 (1967)
181. W.E. Wentworth, R. George & H. Keith. *J. Chem. Phys.* 51, 1791 (1969)
182. J.A. Stockdale, F.J. Davies, R.N. Compton & C.E. Klots. *J. Chem. Phys.* 60, 4279 (1974)
183. L.G. Christophorou, J.G. Carter, P.M. Collins & A.A. Christodoulides. *J. Chem. Phys.* 54, 4691 (1971)
184. (a) V.J. Herrero. *Tesina de Licenciatura*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1978)
- (b) V.J. Herrero. *Memoria de la Beca de Investigación de la Fundación Juan March para el proyecto: Estudio de las Reacciones Químicas con Haces Moleculares. Aplicación a la Reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow KBr + C_2H_5$* . Madrid (1981)
185. M.J. Zucrow & J.D. Hoffmann. *Gas Dynamics*. Wiley, New York (1975)
186. L. Vályi. *Atom and Ion Sources*. John Wiley & Sons, London (1977)
187. S. Datz, D.R. Herschbach & E.H. Taylor. *J. Chem. Phys.* 35, 1549 (1961)
188. (a) G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand, New York (1950)
- (b) R. Gaufrés & M. Béjaud-Bianchi. *Spectrochimica Acta* 27A, 2249 (1971)
- (c) *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. The Chemical Rubber Co. 54th Edition. Cleveland, Ohio (1974)
189. (a) V. Sáez Rábanos. *Tesina de Licenciatura*. Universidad Complutense, Madrid (1978)

- (b) S.K. Zaremba. *Ann. Matematica.* 4, 73 (1966)
190. T.T. Warnock & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 49, 1878 (1968)
Erratum 51, 4682 (1969)
191. S.M. Lin, C.A. Mims & R.R. Herm. *J. Chem. Phys.* 57, 569 (1973)
y las referencias aquí citadas
192. K.R. Wilson & D.R. Herschbach. *J. Chem. Phys.* 49, 2676 (1968)
193. A. González Ureña & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 61, 4101 (1974)
194. (a) M. Shapiro & Y. Zeiri. *J. Chem. Phys.* 70, 5264 (1979)
(b) Y. Zeiri & M. Shapiro. *Chem. Phys.* 31, 217 (1978)
(c) Y. Zeiri & M. Shapiro. *J. Chem. Phys.* 75, 1170 (1978)
195. J.L. Kinsey. *J. Chem. Phys.* 54, 1206 (1971)
196. A. Ben Shaul, R.D. Levine & R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* 57, 5427 (1972)
197. R.D. Levine & R.B. Bernstein. *Accts. Chem. Res.* 7, 393 (1974)
198. R.B. Bernstein & R.D. Levine. *Adv. At. Mol. Phys.* 11, 215 (1975)
199. J.L. Kinsey, G.H. Kwei & R.D. Herschbach. *J. Chem. Phys.* 64, 1914 (1976)
200. R.M. Harris. *Ph. D. Thesis.* University of Harvard (1970)
201. B.C. Eu, W.S. Liu. *J. Chem. Phys.* 63, 592 (1975)
202. D. Setser. et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 255 (1979)
203. J.H. Klots, J.E. Velasco & D.W. Setser. *J. Chem. Phys.* 71, 1247 (1979)
204. J. Los & A.W. Kleyn. en *The Alkali Halide Vapours.* P. Davidovits &

D.L. McFadden (eds.). Academic Press, New York (1979)

205. M. Polanyi. *Atomic Reactions*. Williams & Norgate, London (1932)

